



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
материаловедения
и металлургии**

**И. С. СЕМЕРИКОВ
Е. С. ГЕРАСИМОВА**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

И. С. Семериков
Е. С. Герасимова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Допущено Уральским отделением
Учебно-методического объединения вузов РФ
по образованию в области строительства
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлению подготовки
бакалавров 08.03.01 «Строительство»,
всех форм обучения

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 544:691(075.8)

ББК 38.3-3я73

С30

Рецензенты:

Главный технолог ООО «Машимпэкс-Урал» Кашутин А. С.;
завлабораторией химии соединений редкоземельных элементов
Института химии твердого тела УрО РАН, канд. хим. наук Журав-
лев В. Д.

Семериков, И. С.

С30 **Физическая химия строительных материалов : учеб. посо-
бие / И. С. Семериков, Е. С. Герасимова. — Екатеринбург : Изд-во
Урал. ун-та, 2015. — 204 с.**

ISBN 978-5-7996-1453-9

Рассмотрено строение жидких, аморфных и кристаллических строи-
тельных материалов. Даны основы учения о фазовых равновесиях, термоди-
намика химических процессов, рассмотрены явления в высокодисперсных
веществах, физико-химические методы анализа строительных материалов.

Пособие предназначено для студентов бакалавриата и магистратуры,
обучающихся по направлению «Строительство».

Библиогр.: 24 назв. Табл. 18. Рис. 90. Прил. 2.

УДК 544:691(075.8)

ББК 38.3-3я73

ISBN 978-5-7996-1453-9

© Уральский федеральный
университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Химическая технология строительных материалов базируется на фундаментальных закономерностях физической химии, поэтому инженер должен уметь применять законы кинетики, термодинамики к тепловым, массообменным, химическим процессам, фазовым переходам, которые совершаются при получении вяжущих материалов, стекла, керамики, композиционных материалов. Физическая химия строительных материалов позволяет определить оптимальные, энергетически выгодные условия ведения технологических процессов, предвидеть их результаты, овладеть теорией этих процессов, научиться ими управлять и находить перспективу развития новых строительных материалов.

В технологии строительных материалов используют различные процессы: механические, гидромеханические, тепловые и массообменные, химические и физико-химические, которые соответственно определяются законами физики, химии, механики, гидравлики, теплопередачи, химической термодинамики и кинетики.

Задача физической химии строительных материалов — детальное рассмотрение химических и физико-химических процессов и реакций в неорганических строительных материалах.

Каждый вид строительных материалов представляет собой систему — тело или группу тел, мысленно обособленных от окружающей среды. Система имеет определенные границы и характеризуется параметрами или свойствами, например, температурой, давлением, объемом, концентрацией вещества и т. д. Если в системе изменяется хотя бы один параметр, то считают, что в системе происходит *термодинамический процесс*, изменения химического состава системы являются результатом *химической реакции*, а изменение какого-либо физического параметра обусловлено протеканием *физического процесса*.

Чаще всего в реальных материалах одновременно происходит изменение химического состава и физических свойств системы. Элементами физико-химического процесса являются его отдельные стадии. Простые процессы происходят в одну, сложные — в несколько стадий. Физико-химические процессы делятся на периодические и непрерывные. Последовательность основных переделов в производстве строительных материалов можно представить в виде следующей схемы: подготовка исходных компонентов сырья, измельчение и смешивание сырья, формирование смеси и полуфабриката, тепловая обработка.

Инженер в области строительного материаловедения должен уметь на основании теоретических положений физической химии проводить расчет состава и физико-химических свойств материалов, расчет материального и теплового балансов процессов, определить выход продуктов и оптимальные условия термообработки.

Термин «физическая химия» введен М. В. Ломоносовым в 1741 г. при чтении курса «Введение в истинную физическую химию». Физическая химия, как впервые подчеркивал М. В. Ломоносов, есть «наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Исключительно велик вклад М. В. Ломоносова в науку и технологию такого важнейшего строительного материала, как стекло. Он является основоположником научного стеклоделия в России.

Только через сто лет, в 1865 г., Н. Н. Бекетов в Харьковском университете возобновил преподавание курса физической химии. Особое место в физической химии занимают работы Д. И. Менделеева, который обосновал гидратную теорию растворов, кинетическую теорию газов, внес вклад в теорию строения стекла. Исключительная заслуга Д. И. Менделеева — открытие в 1869 г. Периодической системы элементов. В работах «О химическом составе и строении кремнеземистых соединений» и «Основы химии» он высказал ряд принципиально новых положений о строении силикатных соединений, указал на возможность замещения в алюмосиликатах кремнезема глиноземом, внес вклад в теорию твердения цемента.

Геохимик и минералог В. И. Вернадский создал теорию комплексных алюмосиликатных кислот и ангидритов, внося вклад в развитие химии силикатов. Для изучения силикатов Н. С. Курнаковым был разработан метод дифференциального термического анализа, Е. С. Федо-

ров разработал теорию кристаллического состояния вещества, предсказал все возможные типы структур. Плодотворные исследования этих структур провел Н. В. Белов. В изучение физической химии силикатов, их расплавов внесли большой вклад О. А. Есин и К. С. Евстропьев, обширные работы по химии силикатов проведены Н. А. Тороповым. Физико-химические основы теории твердения вяжущих материалов разработаны А. Ле Шателье (1887), В. Михаэлисом (1902), А. А. Байковым (1923–1931).

В советское время существенный вклад в физическую химию силикатов внесли П. А. Ребиндер, В. Н. Юнг, В. Ф. Журавлев, О. П. Мчедлов-Петросян, А. Ф. Поляк, И. В. Кравченко, В. В. Тимашев, М. М. Сычев, Л. Г. Шпынова. Авторами учебников и учебных пособий по физической химии силикатов были А. И. Августиник (1947), Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов (1954), Д. К. Ботвинкин (1955), Г. В. Куколев (1966), В. Эйтель (1962), К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов (1956), В. И. Бабушкин, Т. М. Матвеев и О. П. Мчедлов-Петросян (1962), Н. М. Бобкова (1977), В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров (1988), А. А. Пашенко (1986), О. П. Мчедлов-Петросян (1971, 1988), Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев (1989), Н. М. Бобкова, Л. М. Силич и И. М. Терешенко (1990).

Производство строительных материалов, изделий и конструкций включает добычу и переработку нерудного сырья в качестве мелко-го и крупного заполнителей для строительных растворов и бетонов, производство всех видов строительных материалов, таких как вяжущие вещества (известь, гипс, цемент), как керамические материалы (строительная керамика, фарфор, фаянс, химически стойкая керамика, огнеупоры, техническая керамика), изделия и материалы из расплавленных силикатов (стекло и стеклокристаллические материалы, глазури, эмали).

Физическая химия строительных материалов закладывает фундамент к изучению технологических особенностей изготовления строительных материалов, изделий и конструкций на их основе.

1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

1.1. Распространение химических элементов в земной коре и агрегатное состояние веществ

В земной коре три наиболее распространенных элемента (O, Si, Al) составляют по массе 82,58 %, а 12 элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H, Cl, C, Ti) — 99,29 %, на долю всех остальных элементов приходится меньше 1 %. По предложению А. Е. Ферсмана, частоту распределения химических элементов в земной коре принято называть «кларками». Кларки ряда элементов, по А. А. Виноградову, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Распространенность ряда химических элементов в земной коре

Элемент	% (по массе)	Элемент	% (по массе)
Кислород	47,20	Магний	2,24
Кремний	27,60	Калий	2,28
Алюминий	8,80	Титан	0,37
Железо	5,10	Водород	0,95
Кальций	3,60	Углерод	0,19
Натрий	2,43	Хлор	0,21

В земной коре элементы чаще всего находятся в виде минералов — природных соединений определенного состава и свойств, составляющих горные породы. В земной коре наиболее распространены следующие минералы, мас. %:

полевые шпаты — 55;

кремнезем (кварц и др.) — 12;

вода — 9;

оксиды железа — 3;

слюды — 3.

Около одной четверти минералов относится к группе силикатов, которые составляют девять десятых земной коры.

Агрегатное состояние веществ. Известно три агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное. Вещество в твердом состоянии сохраняет свою форму и объем, в жидком — только объем при отсутствии упругости форм, в газообразном — отсутствует упругость формы, а упругость объема имеет односторонний характер (лишь сопротивление сжатию). Твердое состояние имеет две формы: кристаллическую и аморфную. В кристаллах расположение ионов, атомов и молекул упорядоченное, т. е. имеет вид кристаллической решетки. Вещества в форме кристаллов обладают меньшей поверхностной и внутренней энергией, чем в аморфном состоянии, и поэтому более устойчивы. Физические свойства кристаллов в связи с анизотропией строения неодинаковы в разных направлениях. В аморфном веществе расположение частиц неупорядочено, и его физические свойства одинаковы в любых направлениях (изотропность). Аморфная форма вещества при определенных условиях переходит в кристаллическую.

Системы, состоящие из твердых, жидких веществ или того и другого одновременно, называют конденсированными.

Переход расплава в кристаллическое или аморфное стеклообразное состояние изучают по кривым нагревания и охлаждения (рис. 1). При охлаждении расплава или жидкости в случае (а) на кривой появляется горизонтальная площадка. Эта остановка обусловлена повышенным выделением тепла в результате структурных превращений, сопровождающих переход жидкости в кристаллы, имеющие меньший запас энергии. Если ско-

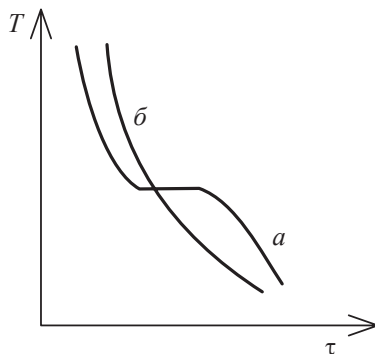


Рис. 1. Кривые «температура-время» при охлаждении расплава или жидкости:

а — кристаллического вещества;
б — аморфного и стеклообразного

рость внутренних превращений мала, то наступает постепенное охлаждение (переохлаждение) жидкости, происходит постепенное превращение жидкости в стекло (случай *б*). Стеклообразное состояние вещества термодинамически неустойчивое. Стекло может самопроизвольно переходить в кристаллическое состояние, что сопровождается скачкообразным изменением свойств с выделением избыточной энергии. Кристаллическое вещество можно перевести в стеклообразное только через расплав и резкое переохлаждение.

В газообразное состояние твердые вещества переходят в основном путем термической диссоциации по цепочке: твердое — жидкое (расплав) — газообразное (испарение).

1.2. Кристаллическое строение материалов

1.2.1. Типы кристаллических решеток, их свойства

Изучением зависимости между внутренним строением твердых тел и их физическими и химическими свойствами занимается *кристаллохимия*. Основной закон этой науки был сформулирован В. Гольдшмидтом: «Структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами».

Элементы строения (ионы, атомы, молекулы) кристаллических тел имеют в пространстве правильное дискретное и периодическое

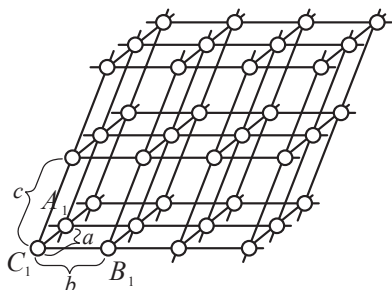


Рис. 2. Пространственная решетка

расположение, называемое *пространственной решеткой*. Теория строения кристаллических решеток (теория пространственных групп) была создана Е. С. Федоровым в 1875 г.

Схема пространственной трехмерной решетки приведена на рис. 2. Отрезки a , b , c между ближайшими узлами решетки называют *периодами* решетки. Зная

период решетки, можно определить ионный или атомный радиус элемента: он равен половине наименьшего расстояния между частицами в решетке.

Второй характеристикой кристаллической решетки являются три угла между отрезками: a , b , g . Ячейку с ребрами, равными a , b , c , и углами a , b , g называют *элементарной* (рис. 3, 4). Элементарная ячейка представляет собой наименьший объем, который можно выделить из кристалла. Ячейка полностью характеризует решетку, т. к. последняя может быть получена путем последовательных *трансляций* (перемещений) элементарных ячеек по всем трем направлениям периодов идентичности. Типы примитивных элементарных ячеек приведены в табл. 2 и на рис. 5.

Всего примитивных элементарных ячеек семь, а вместе со сложными, называемыми решетками Браве, насчитывают четырнадцать. Дополнением ряда являются объемно-центрированные и гранецентрированные решетки.

К основным свойствам кристаллов в связи с их строением относят:

1. *Анизотропность* — зависимость свойств кристалла от направления. Механические, термические, электрические, оптические и др. свойства в анизотропных кристаллах зависят от выбранного среза кристалла.

2. *Способность самоограничения*, т. е. способность образовывать выпуклые многогранники. Положение плоскостей элементарной ячейки и многогранника в пространстве по осям X , Y , Z определяется индексами плоскостей h , k , l , обратными отрезками ребер ячейки a , b , c .

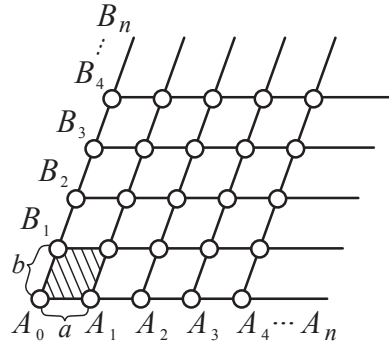


Рис. 3. Плоская сетка пространственной решетки

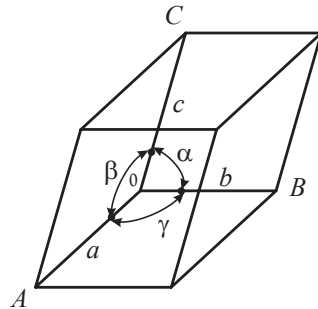


Рис. 4. Элементарная ячейка

А. С. Федоровым в 1890 г. было установлено 230 пространственных групп (форм) кристаллов. На рис. 6 приведены некоторые примеры кристаллов магнетита, граната и кварца.

3. *Симметрия кристаллов* — такое свойство, при котором кристаллическая решетка совмещается сама с собой или является своим зер-

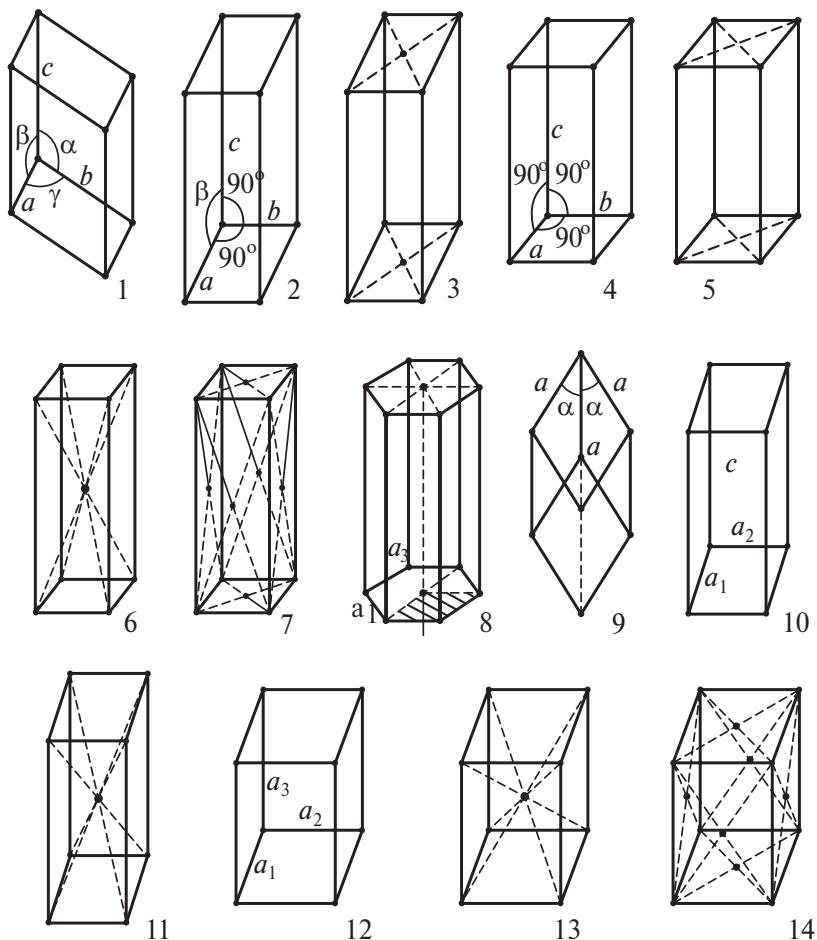


Рис. 5. Трансляционные простые и сложные элементарные ячейки

кальным отражением при повороте вокруг своей оси, плоскости или центра.

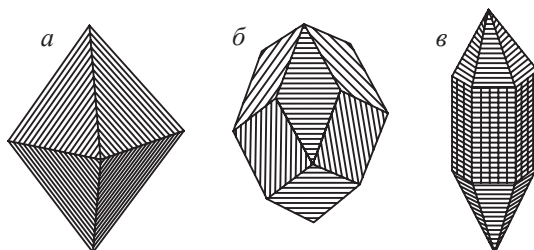


Рис. 6. Кристаллы магнетита Fe_2O_4 — а; граната $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — б; кварца SiO_2 — в

Таблица 2

Типы примитивных элементарных ячеек кристаллической решетки

Тип ячейки	Размер ребер ячейки	Углы между ребрами	Номер позиции на рис. 5
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	2
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	9
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	8
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	10
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	12

1.2.2. Радиусы элементов, координационные числа и полиэдры.

Правила Полинга

Ионы и атомы в кристаллах можно рассматривать как жесткие шары определенного диаметра. Если жесткие сферы элементарных частиц взаимно соприкасаются, то по расстоянию между центрами сфер можно определить эффективные ионные или атомные радиусы элементов, входящих в состав материала.

В ионной решетке при соприкосновении катиона и аниона очевидно, что

$$r_k + r_a = d,$$

где r_k и r_a — эффективные радиусы катиона и аниона; d — междоузельное расстояние в кристалле.

В физико-химических справочниках приведены атомные и ионные радиусы всех элементов системы Д. И. Менделеева, рассчитанные Полингом, Беловым и Бокием, Гольдшмидтом и Райсом. Отличаются ионные радиусы элементов, рассчитанных этими учеными, разной оценкой ионного радиуса кислорода: 0,132 нм — Гольдшмидт, 0,136 — Белов и Бокий, 0,140 — Полинг и 0,176 — Райс. В России и США пользуются данными и Белова, и Бокия, и Полинга. Наиболее часто встречающиеся в технологии строительных материалов элементы и их ионные радиусы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Геометрические размеры ряда ионов по Белову и Бокию

Ион	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ⁴⁺	O ²⁻	F ²⁻
Ионный радиус, нм	0,133	0,098	0,104	0,074	0,057	0,067	0,039	0,136	0,133

Существует ряд закономерностей изменения геометрических размеров ионов и атомов:

1. В Периодической системе элементов Д. И. Менделеева
 - в вертикальных рядах сверху вниз по таблице ионные радиусы элементов возрастают;
 - в горизонтальных рядах — уменьшаются вплоть до V группы.
2. Атомные и ионные радиусы не равны друг другу:

$$\begin{aligned} r_k &< r_{\text{атом}}; \\ r_a &> r_{\text{атом}}. \end{aligned}$$

Очевидно, что атом, отдавший электрон, становится катионом и его электронная оболочка сжимается, атом, принявший электрон, становится анионом с отрицательным зарядом, его электронная оболочка увеличивается.

3. Радиусы катионов меньше, чем радиусы анионов:

$$\text{Si}^{4+}: r_k = 0,039 \text{ нм};$$

$$\text{O}^{2-}: r_a = 0,136 \text{ нм}.$$

4. Ионные радиусы зависят от заряда иона, радиус катиона уменьшается с увеличением заряда (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость радиусов катионов, нм, от их зарядов

Элемент	Заряд катиона			
	+2	+3	+4	+6
Fe	0,80	0,67	—	—
Cr	0,83	0,64	—	0,35
Mn	0,91	0,70	0,52	—

5. Ионные радиусы зависят от координационного числа (КЧ). Таблицы ионных радиусов элементов составлены для КЧ = 6. Если КЧ > 6, то радиус катиона возрастает на 3 %, если КЧ < 6, то уменьшается на 6 %.

Координационные числа и полиэдры, плотность шаровой упаковки ионов. Координационное число — это количество ионов, окружающих центральный ион в элементарной ячейке (КЧ). Оно характеризует плотность упаковки и тип связи:

- с увеличением координационного числа возрастает плотность упаковки и ионность связи;
- с уменьшением координационного числа плотность упаковки уменьшается, возрастает доля ковалентной связи.

Различают разные координационные числа:

- $(\text{КЧ})_y$ — если рассматривают центральный ион и ионы окружения одного сорта;
- $(\text{КЧ})_k$ — центральный катион окружен анионами;
- $(\text{КЧ})_a$ — центральный анион окружен катионами.

Полиэдр — пространственная фигура, полученная путем соединения противоионов плоскостями. Количество вершин полиэдра равно координационному числу.

Координационное число не может быть произвольным, а имеет значения 2, 3, 4, 6, 8, 12. Соответствующие полиэдры имеют форму гантели, треугольника, октаэдра, куба и кубооктаэдра (рис. 7).

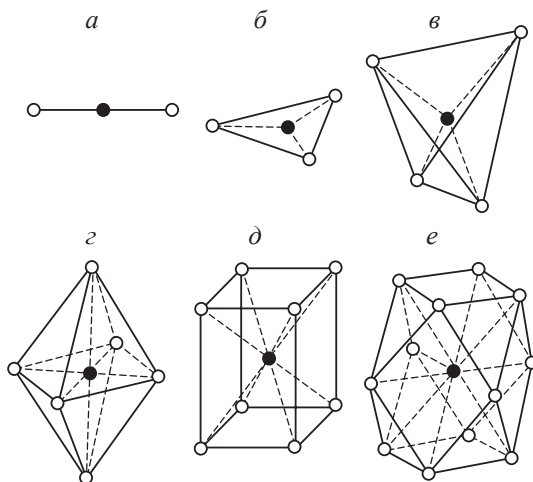


Рис. 7. Координационные многогранники

a — гантель (КЧ — 2); $б$ — треугольник (КЧ — 3); $в$ — тетраэдр (КЧ — 4);
 $г$ — октаэдр (КЧ — 6); $д$ — куб (КЧ — 8); $е$ — кубооктаэдр (КЧ — 12)

Устойчивость ионных кристаллических решеток зависит от соотношения r_k/r_a . Для расчета устойчивости применяют *правило Магнуса*. Приведем пример: пусть КЧ = 6, тогда возможны следующие три случая соотношения r_k/r_a (см. рис. 8). В первом случае (a) центральный катион вписывается в пространство между анионами, структура устойчива. Во втором ($б$) случае — центральный катион очень мал, в третьем ($в$) случае — очень велик. Такие структуры энергетически невыгодны. Из рис. 8 можно найти соотношения r_k/r_a , когда структура будет устойчива. В треугольнике, обозначенном линиями, соединяющими центры трех анионов, очевидно, что катет равен $2r_a$, гипотенуза — $2r_k + 2r_a$.

По геометрии, исходя из того, что сумма квадратов катетов равна квадрату гипотенузы, получаем:

$$(2r_a)^2 + (2r_a)^2 = (2r_k + 2r_a)^2.$$

Решением этого равенства находим отношение $r_k/r_a = 0,41$. Это нижний предел устойчивости октаэдра. При КЧ = 8 получаем, исхо-

для из геометрических соотношений, $r_k/r_a = 0,73$. Это верхний предел устойчивости октаэдрической решетки.

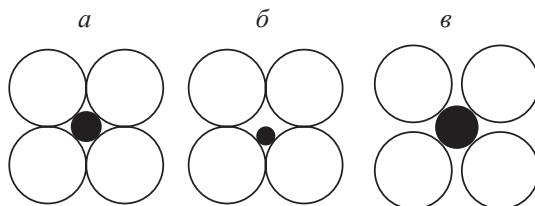


Рис. 8. Схемы структур различной степени устойчивости
a — устойчивая; *б* — менее устойчивая; *в* — неустойчивая

Результаты расчетов отношений r_k/r_a , исходя из геометрических конструкций полиэдров, выполненных в соответствии с правилом Магнуса, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Правило Магнуса

КЧ _(к)	r_k/r_a	Устойчивый полиэдр
2	$<0,15$	Гантель
3	$0,15-0,22$	Треугольник
4	$0,22-0,41$	Тетраэдр
6	$0,41-0,73$	Октаэдр
8	$0,73-1,00$	Объемно-центрированный куб или кубookтаэдр
12	$1,00$	

Таким образом, по правилу Магнуса, зная химический состав материала, можно по справочникам найти величины ионных радиусов элементов и по соотношению r_k/r_a определить ожидаемый полиэдр и структуру кристаллической решетки.

Правила Полинга: 1-е правило — структура оксидов и других ионных веществ определяется соотношением r_k/r_a в соответствии с правилом Магнуса.

2-е правило — сумма связей катиона в элементарной ячейке с анионами приблизительно равна валентности катиона. Отношение заряда катиона к числу окружающих его анионов называют силой связи.

Например, в кристалле MgO катион Mg^{2+} при $\text{КЧ} = 6$ окружен 6 анионами O^{2-} . Сила связи катиона магния равна

$$S = Z_k / \text{КЧ}_{(k)} = 2/6 = 1/3.$$

Координационное число аниона O^{2-} соответствует

$$\text{КЧ}_{(a)} = Z_d / S = 2 \cdot 3 / 1 = 6.$$

Таким образом, оксид магния существует в элементарной октаэдрической решетке, у каждого иона по 6 связей с силой связи, равной $1/3$.

3-е правило — полиэдры в кристаллической решетке соединяются, как правило, вершинами. В случае соединения гранями или ребрами устойчивость структуры уменьшается или образование кристаллов невозможно (рис. 9). При сближении многозарядных катионов в случае (в) развиваются большие отталкивающие усилия и структура становится неустойчивой.

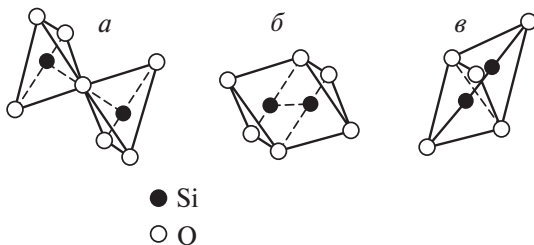


Рис. 9. Различные способы соединения кремнекислородных тетраэдров:

a — вершинами (устойчивая система); *б* — ребрами;
в — гранями (неустойчивые системы)

4-е правило — химически идентичные ионы имеют одинаковые координационные числа и полиэдры.

Согласно принципу минимума потенциальной энергии каждый атом стремится взаимодействовать с максимально большим числом других атомов. Это приводит к образованию плотнейших упаковок. Плотнейшая упаковка шаров-ионов наблюдается при $\text{КЧ} = 12$ (гране-

центрированный куб или кубооктаэдр). И в случае плотнейшей упаковки шаров между ними остаются полости-пустоты. Различают два вида пустот (рис. 10):

- *тетраэдрические*, в которые вписывается шар диаметром $0,22r_k$, образуемые 4 ионами;
- *октаэдрические*, размером $0,41r_k$, образуемые 6 ионами. Плотность и пористость различных типов кристаллических решеток приведены в табл. 8. С повышением координационного числа повышается плотность упаковки структурных элементов и в целом плотность кристалла. Например, плотность силиката алюминия:

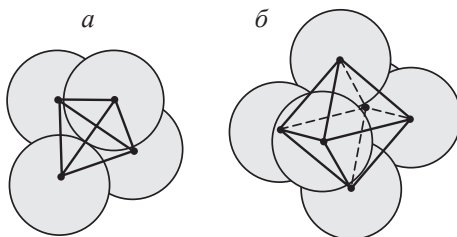
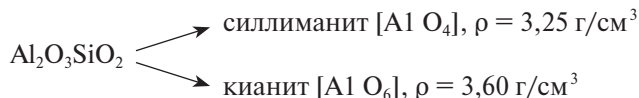


Рис. 10. Расположение атомов:
 a — тетраэдрическое; b — октаэдрическое

Примеры структур, КЧ и полиэдров некоторых оксидов приведены в табл. 9.

1.3. Химическая связь в твердых веществах

Твердые вещества, находясь в устойчивом агрегатном состоянии, способны сохранять свою форму под действием внешних деформирующих усилий. Физико-химические, механические и теплофизические свойства твердых тел определяются строением вещества, природой химических связей и величиной энергии этих связей.

Различают следующие виды химической связи между частицами в твердых телах: ионная, ковалентная, металлическая, водородная. Прочность связи характеризуют энергией химической связи, которая равна работе, затраченной на разделение вещества на составные элементы. Чем прочнее связь, тем устойчивее соединение, тем больше требуется затрат на превращение этого соединения в технологическом процессе, тем выше прочность, твердость, температура плавления вещества.

1.3.1. Ионная связь

Атомы, входящие в состав соединений, способны к отдаче электронов, образуя положительно заряженный ион — катион, или присоединению электрона с образованием отрицательно заряженного иона — аниона. Величина, характеризующая эту способность атомов, называется электроотрицательностью или сродством к электрону. Относительная электроотрицательность элементов приведена в табл. 6.

Таблица 6

Относительная электроотрицательность элементов

I	II	III	IV	V	VI	VII
H — 2,1	Be — 1,5	B — 2,0	C — 2,5	N — 3,0	O — 3,5	F — 4,0
Li — 1,0	Mg — 1,2	Al — 1,5	Si — 1,8	P — 2,1	S — 2,5	Cl — 3,0
Na — 0,9	Ca — 1,0	Fe — 1,25				Br — 2,8
K — 0,8						

В приведенной классификации элементов электроотрицательность фтора принята за четыре, лития — за единицу. Элементы I и II групп отдают электроны, элементы, начиная с III группы, принимают электроны. При сближении двух атомов с разной электроотрицательностью, например, в диоксиде кремния, атом кремния отдает электроны, превращаясь в катион, а кислород принимает их, превращаясь в анион. Взаимодействие разнозаряженных ионов приводит к образованию прочной *ионной связи*. Электрическое поле иона имеет сферическую форму, поэтому ионная связь не обладает направленностью. Взаимодействие двух противоположно заряженных ионов не приводит к ионной взаимной компенсации их полей, они сохраняют спо-

способность притягивать и другие ионы. Поэтому ионная связь не обладает насыщенностью.

В реальных ионных решетках существуют условия обобществления электронов и возникновения доли ковалентной связи. Ионную связь рассматривают как предельную полярную химическую связь, для которой эффективный заряд атома близок к целочисленному числу (1, 2, 3, 4 и т. д.). Долю ионной связи, или степень ионности соединений, оценивают по уравнению Полинга:

$$P = (1 - e^{(-\Delta X^2)/4}) \approx K(X_1 - X_2)^2,$$

где P — доля ионной связи; $\Delta X = X_1 - X_2$ — разность электроотрицательностей элементов соединения; K — константа.

Доля ионной связи кристаллической решетки ряда оксидов приведена в табл. 7.

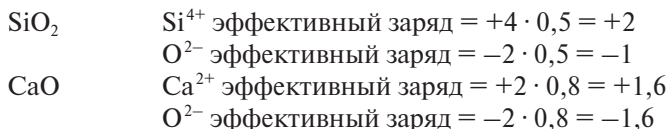
Таблица 7

Доля ионной связи ряда оксидов

Показатель	Элемент									
	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Ti	Si	B	P
Электроотрицательность X	0,9	1,0	1,2	1,25	1,25	1,5	1,6	1,8	2,0	2,1
$\Delta X = 3,5 - X$	2,6	2,5	2,3	2,25	2,25	2,0	1,9	1,7	1,5	1,4
Доля ионной связи, %	82	80	73	72	72	63	56	50	44	30

Из табл. 7 видно, что щелочные и щелочно-земельные оксиды обладают большей долей ионной связи (75–85 %), оксиды элементов III и IV групп имеют 50–65 % ионной связи. Соответственно этой доле ионной связи можно рассчитать эффективный заряд иона.

Например:



Для большинства кристаллов ионная связь является главной. Вследствие сильного электростатического взаимодействия между ионами связь в ионных кристаллах характеризуется высокой прочностью, а кристаллы — высокой твердостью и температурой плавления.

В ионных кристаллах можно вычислить энергию кристаллической решетки, исходя из энергии притяжения разноименно заряженных ионов и энергии отталкивания одноименно заряженных ионов. Энергию кристаллической решетки удобно рассчитывать по формуле А. Ф. Капустинского — энергия кристалла и его свойства определяются количеством его структурных единиц, их размерами, их валентностью и поляризационными свойствами:

$$U = 1202,9 \frac{\sum n Z_a Z_k}{r_a + r_k} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_k} \right),$$

где U — энергия кристаллической решетки, кДж/моль; $\sum n$ — число ионов в молекуле, в SiO_2 $\sum n = 3$; Z_a, Z_k — заряды катиона и аниона; r_a, r_k — радиусы катиона и аниона, Å.

Энергия кристаллических решеток CaO , SiO_2 и Al_2O_3 , вычисленная по формулам А. Ф. Капустинского, составляет соответственно 3432, 13247 и 15353 кДж/моль. Увеличение прочности химической связи приводит к увеличению твердости минерала от 3 (CaO), 7 (SiO_2) до 9 (Al_2O_3) по шкале Мооса.

1.3.2. Ковалентная связь

Кристаллы с ионной связью, состоящие из разнозаряженных частиц, называют гетерополярными соединениями. Однако кристаллические решетки образуются и за счет незаряженных частиц. Такие соединения называют гомеополярными, а химическую связь между частицами (атомами) — ковалентной. Образование ковалентной связи между незаряженными атомами можно представить как обобществление электронов и образование электронной пары (или пар), общей для обоих атомов, например:



Теория ковалентной связи достаточно сложна. В образовании ковалентной химической связи учитывается орбитальное расположение электронов. Атомные орбиты имеют определенную форму, их перекрывание при взаимодействии двух атомов создает также определенную направленность ковалентной связи. В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают σ -, π - и δ -связи.

При обозначении структуры атома указывают оболочки электронов (s -, p -, d -оболочки) и количество электронов на орбите внешней, незаполненной оболочки как имеющие наиболее важное значение в обеспечении свойств атома (табл. 8).

Из таблицы видно, что в элементарной тетраэдрической группе $[\text{SiO}_4]$ наблюдается постоянство угла между связями Si-O ($\approx 109^\circ$), исходя из тетраэдрического расположения в пространстве sp^3 -гибридных орбиталей атомов кремния. По сравнению с большинством металлов, входящих в сложные силикаты, кремний имеет наибольшую электроотрицательность, поэтому, как правило, степень ионной связи металла с кислородом оказывается большей, чем кремния с кислородом.

Таблица 8

Электронные конфигурации атомов Si, Al и O и их тип гибридизации

Элемент	Электронная конфигурация	Группировка	Тип гибридизации	Пространственное расположение орбиталей
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	—	sp	Линейное
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$[\text{SiO}_4]$	sp^3	Тетраэдр
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$[\text{AlO}_4]$	sp^3	Тетраэдр
		$[\text{AlO}_6]$	$sp^3 d^2$	Октаэдр

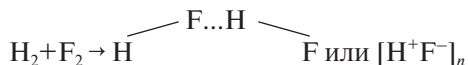
Особую роль в силикатах играет алюминий с sp^3 - и $sp^3 d^2$ -гибридизацией. В первом случае это соответствует тетраэдрическому, а во втором — октаэдрическому расположению связей с образованием групп $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{AlO}_6]$, встречающихся в алюмосиликатах. В образовании связи Al-O принимает участие и *донорно-акцепторный* механизм, обусловленный передачей спаренных электронов кислорода на ва-

кантные p -орбитали атома алюминия. Поскольку электроотрицательность алюминия меньше, чем кремния, связь Al-O, по сравнению со связью Si-O, имеет большую степень ионности (до 63 % при 50 % для кремния).

1.3.3. Водородная и металлическая связь

Водородная связь возникает между положительно заряженными атомами водорода и отрицательно заряженными атомами кислорода, фтора или азота. Положительно поляризованный атом водорода обладает уникальными свойствами: очень малым размером и отсутствием внутренних электронных оболочек. Поэтому он может проникать в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома соседней молекулы. Между двумя молекулами возникает взаимодействие, которое имеет частично электростатический (ионный характер связи) и частично донорно-акцепторный (ковалентный) характер.

Например, в молекуле H-F электронная пара смещена к атому фтора, и возникает водородная связь:



Наличием водородной связи обусловлено уникальное свойство воды, молекулы которой образуют ассоциаты $[\text{H}_2\text{O}]_n$.

Энергия водородной связи составляет 8–40 кДж/моль, что значительно меньше энергии ионной и ковалентной связи.

Для описания *металлической связи* используют «модель свободного электрона». Согласно этой модели, в узлах кристаллической решетки металла находятся плотно упакованные положительно заряженные ионы металла, «погруженные» в электронный газ из нелокализованных валентных электронов. В этих условиях валентный электрон с небольшой энергией ионизации свободно перемещается по орбиталям всех соседних атомов, обеспечивая связь между ними. Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положительно заряженными ионами и электронным газом. Движение электронного газа подчиняется классическим законам перемещения частиц идеального газа. Металлическую связь проявляют элементы,

имеющие небольшое число валентных электронов с большим числом незаконченных внешних орбиталей. Металлы составляют 4/5 всех известных элементов таблицы Д. И. Менделеева. Широко применяются в строительстве такие металлы, как Al, Fe, а также их сплавы.

1.4. Химическая связь и структура силикатов

В силикатах, представляющих собой кислородные соединения кремния, особая роль принадлежит химическим связям O-Si-O и Si-O-Si (силоксановая связь). Исходя из ионных радиусов, соотношение $r_{\text{Si}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,039/0,136 = 0,286$, что по правилу Магнуса соответствует координационному числу 4 с полиэдром в виде тетраэдра (см. рис. 11). Углы внутри тетраэдра (связь O-Si-O) равны $109^\circ 28'$, длина связи Si-O составляет в среднем 0,162 нм, а расстояние между атомами кислорода — 0,264 нм. Эти размеры тетраэдра для разных модификаций кристаллов кремнезема и силикатных соединений изменяются в очень узких пределах.

Таблица 9

Плотность шаровой упаковки ионов кристаллических решеток

Тип решетки	КЧ	Плотность упаковки, %	Пористость, %
Тетрагональный	4	34,01	65,99
Октаэдрический	6	52,36	47,64
Кубический	8	68,02	31,98
Гексагональный	12	74,05	25,95
Кубооктаэдрический	12	74,05	25,95

Таблица 10

Типы полиэдров и координационные числа некоторых оксидов

Элемент	КЧ	Полиэдр	Минералы, содержащие элемент
Si ⁴⁺	4	Тетраэдр [SiO ₄]	Все силикаты
Al ³⁺	4	Тетраэдр [AlO ₄]	В алюмосиликатах замещает Si ⁴⁺ Андалузит Корунд, каолинит
	5	Октаэдр [AlO ₆]	
	6	Октаэдр [AlO ₆]	
Fe ³⁺	4	Тетраэдр [FeO ₄]	Железистый ортоклаз Замещает Al ³⁺
	6	Октаэдр [FeO ₆]	

Окончание табл. 10

Элемент	КЧ	Полиэдр	Минералы, содержащие элемент
Ca^{2+}	6	Октаэдр $[\text{CaO}_6]$	Волластонит
	8	Куб $[\text{CaO}_8]$	Анортит
Na^+	6	Октаэдр $[\text{NaO}_6]$	Натролит
	8	Куб $[\text{NaO}_8]$	Альбит

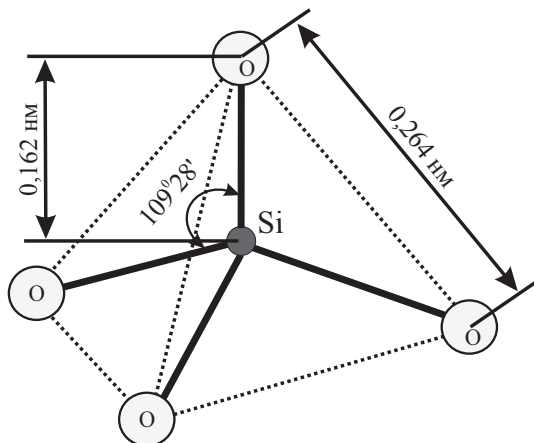
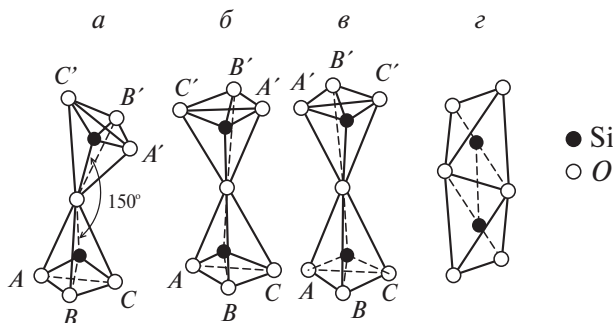


Рис. 11. Средние параметры тетраэдрической группы $[\text{SiO}_4]$ в кремнеземе

Характерной особенностью тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]$ является их способность соединяться друг с другом вершинами через общий атом кислорода с образованием связи Si-O-Si. Такой кислород называют мостиковым. Каждая тетраэдрическая группа может иметь с соседней одну, две, три или все четыре вершины. Благодаря этому создаются разнообразные по характеру сочетания тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образующих различные по составу и строению крупные комплексы, которые называются кремнекислородными мотивами (рис. 12).

Валентный угол связи Si-O-Si, т. е. угол между двумя тетраэдрами, может изменяться в широких пределах от 120 до 180°, что обусловлено действием сил отталкивания несвязанных пар электронов и различными типами гибридизации орбиталей кислорода (табл. 11).

Рис. 12. Способы сочленения тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в модификациях SiO_2 .

a — α -кварц; *б* — α -кристобалит; *в* — α -тридимит;
г — волокнистая модификация кремнезема

Таблица 11

Параметры связи Si-O и Si-O-Si в модификациях кремния

Модификация	Длина связи Si-O, нм	Угол связи Si-O-Si, град
β -кварц	0,159–0,161	143–147
α -кварц	0,162	146–155
β -кристобалит	0,159–0,162	147–150
α -кристобалит	0,154–0,169	152–180
Кварцевое стекло	0,162	120–180

Кислород образует плотную кубическую упаковку. Теоретическая связь Si-O составляет $r_{\text{Si-O}} = 0,039 + 0,136 = 0,175$ нм. Практически эта связь составляет от 0,162 до 0,172 нм (табл. 11). Расстояние $r_{\text{O-O}} = 0,136 + 0,136 = 0,272$ нм, практически оно изменяется от 0,25 до 0,27 нм. Длина связи $r_{\text{Si-Si}} = 0,324$ нм, соответственно ион кремния от кремния не отталкивается.

Практически обнаружено 40 модификаций кремнезема, из них при нормальных условиях образуется 7 кристаллических структур, 2 аморфные формы кремнезема, остальные структуры получены при экстремальных условиях — повышенных температурах, давлениях.

В состав соединений входят катионы и анионы почти всех элементов таблицы Д. И. Менделеева. Приняты следующие способы написания химических формул соединений, например, каолинита:

I способ — $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O})_2$ — записывают по катионам в порядке увеличения зарядов;

II способ — $\text{Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$ — записывают по оксидам, также в порядке увеличения зарядов катионов;

III способ — AS_2H_2 — условная запись, часто применяемая в технологии вяжущих веществ. Приняты следующие обозначения оксидов: SiO_2 — S, Al_2O_3 — A, CaO — C, MgO — M, Fe_2O_3 — F, H_2O — H, SO_3 — S. Известные клинкерные минералы портландцементного клинкера обозначают сокращенно C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , этtringит — $\text{C}_3\text{AC}_3\text{S}_3\text{H}_{31}$. Цифры обозначают число молекул в химическом соединении.

IV способ — $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_2$ — запись формы соединения в структурном виде.

Все силикатные соединения в качестве основы структуры содержат тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединяющиеся вершинами.

Сочетание тетраэдров, называемое кремнийкислородным мотивом, может быть конечных и бесконечных размеров. Они образуют кольца, цепочки, ленты, слои, каркасы.

Катионы других элементов, входящие в структуру силикатов, могут занимать разное положение.

Катионы с малым ионным радиусом (Be^{2+} , B^{3+}) при $r_a/r_k = 0,15-0,25$ с КЧ = 3–4 с полиэдром от треугольника до тетраэдра не образуют собственных полиэдров, а входят в тетраэдры кремния, образуя сложный мотив $[\text{BSiO}_5]^{3-}$; $[\text{BeSiO}_5]^{4-}$.

Средние катионы (Fe^{3+} ; Ti^{4+}) образуют собственные полиэдры типа октаэдров $(\text{MO}_6)^{n-}$, соединяющиеся через мостовой кислород с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$. *Особое место занимает ион Al^{3+}* , который образует два структурных мотива $[\text{AlO}_6]^{9-}$ с октаэдрическим полиэдром и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ с тетраэдрическим полиэдром. При четверной координации Al^{3+} и Si^{4+} образуют твердый раствор замещения по реакции:



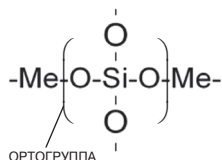
Для компенсации заряда в реакции участвует однозарядный катион натрия. Образуемые в этом случае соединения называются *алюмосиликатами*.

В шестерной координации алюминий образует свой полиэдр — октаэдр, и соединения называют *силикатом алюминия*.

Согласно структурной классификации, все силикаты подразделяют на группы:

1. Островные силикаты с изолированными тетраэдрами (ортосиликаты).
2. Силикаты с радикалами конечных размеров (диорто- и кольцевые силикаты).
3. Цепочечные и ленточные силикаты.
4. Слоистые силикаты.
5. Каркасные силикаты.

Островные силикаты (ортосиликаты). В этих структурах тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ соединяются между собой катионами металлов, таких как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zr^{4+} , образуя соединения Ca_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 . Их можно назвать солями гипотетической кремниевой кислоты H_2SiO_4 . Структуры имеют островной характер:

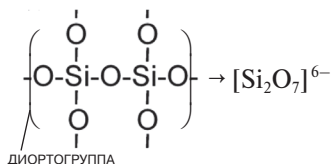


Изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ называют ортогруппами, а силикаты — ортосиликатами. В этих структурах катионы K^+ и Na^+ не встречаются, а Al^{3+} не замещает ион Si^{4+} в тетраэдре.

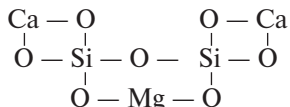
В результате островные силикаты обладают большей плотностью, высокой прочностью, высоким показателем преломления. К островным силикатам относятся минералы $\text{Ca}_2 [\text{SiO}_4]$ — белит, $\text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ — фаялит, $\text{Zr} [\text{SiO}_4]$ — циркон, $\text{Mg} [\text{SiO}_4]$ — форстерит, $\text{CaMg} [\text{SiO}_4]$ — монтчеллит и др.

Диортосиликаты и силикаты кольцевой структуры. В эту группу входят силикаты, в структуре которых содержатся группы конечных размеров из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связанных между собой через общие (мостиковые) кислороды. Концевой или активный кислород взаимодействует с катионами металлов. Форма и размер кремнийкислородных мотивов в силикатах этой группы могут быть различными.

Диортосиликат. В данной структуре число мостиковых кислородов равно единице, остальные кислороды концевые, которые могут взаимодействовать с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и т. д.

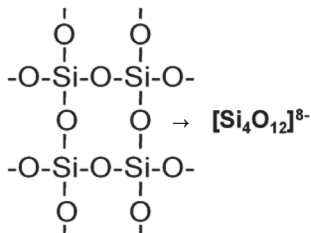


В качестве примера диортосиликата — структура окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$:



Кольцевые структуры образуются, начиная с трех тетраэдров.

Общая формула кольцевых силикатов $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$, где $n = 3, 4, 6$. Этот же показатель соответствует количеству мостиковых кислорода в кольцевой структуре. Примерами диортосиликатов или пиросиликатов являются ранкинит $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, трехкальциевый гидросиликат $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ и др. Примером кольцевых силикатов являются берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, кордиерит $(\text{MgFe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$, имеющие шестигранные кольца:



Цепочечные и ленточные силикаты. Для этих силикатов характерно наличие прочной силоксановой связи Si-O-Si. В этих силикатах тетраэдры и диортогруппы $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$ связаны между собой в бесконечную цепочку. Связи концевых кислорода насыщаются катионами Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , иногда Al^{3+} . Эти катионы сшивают цепочки, образуя кристалл. В построении цепочек участвуют и тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$, могут размещаться анионы OH^- , Cl^- , F^- . Примеры цепочечных и ленточных силикатов приведены на рис. 13. Период повторяемости струк-

турного мотива заключен в квадратные скобки. Из рис. 13, *a* видно, что структурный мотив содержит 1 атом кремния, 2 концевых кислорода и 2 мостиковых кислорода, поделенных с соседними тетраэдрами, т. е. всего $2 + 2/2 = 3$ атома кислорода, отсюда состав кремнекислородного мотива $[\text{SiO}_3]^{2-}_{\infty}$. Знак бесконечности указывает на протяженность цепочки. Такие структуры состава $[\text{SiO}_3]^{2-}_{\infty}$ называют метасиликатами. Соотношение $\text{O} : \text{Si} = 3$. Соединения называют солями метакремниевой кислоты H_2SiO_3 . Примерами цепочечных метасиликатов являются: CaSiO_3 , MgSiO_3 , Na_2SiO_3 , FeSiO_3 , CaMgSiO_3 . Особенностью цепочечных структур являются вытянутости кристаллов по цепочке (иглы, призмы, усы и т. д.). Структуры не удовлетворяют теории плотнейшей упаковки атомов. Кристаллы имеют более низкую прочность, более низкую температуру плавления, по сравнению с ортосиликатами. Например: клиноэнстатит MgSiO_3 $T_{\text{пл}} = 1550^\circ\text{C}$ (метасиликат); форстерит Mg_2SiO_4 $T_{\text{пл}} = 1890^\circ\text{C}$ (ортосиликат).

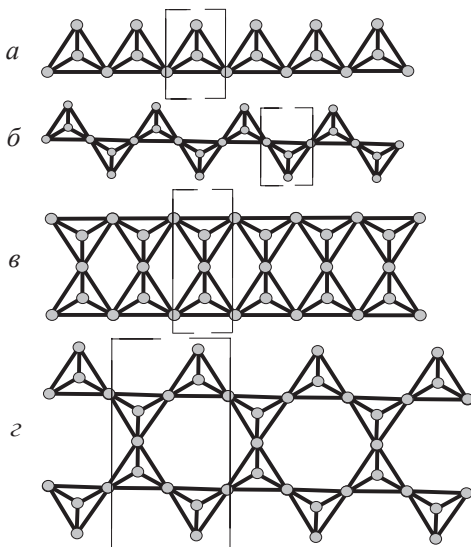


Рис. 13. Некоторые типы цепочечных и ленточных кремнекислородных радикалов бесконечных размеров:

a, б — цепочечные; *в, г* — ленточные

Ленточные силикаты образованы вдвоенными цепочками (рис. 13, в, г). Внутри ленты образуются четырех- и шестичленные кольца-пустоты. Ленты соединяются в единое целое катионами металлов через концевые кислороды.

Слоистые силикаты — структуры с двумерными слоями из тетраэдров. Каждый тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ соединяется тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами, образуя бесконечные в двух измерениях слои, листы. Каждый тетраэдр имеет в подобных слоях одну свободную валентность, с помощью которой через катионы металлов слои соединяются между собой (рис. 14). Такие силикаты имеют явно выраженную спайность, слоистость, легко расщепляются на тонкие пластинки. Примером слоистых силикатов являются слюды, например, мусковит $\text{KAl}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$, тальк $\text{Mg} [\text{Si}_2\text{O}_5]_2 (\text{OH})_2$, каолинит $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$ (рис. 15, 16).

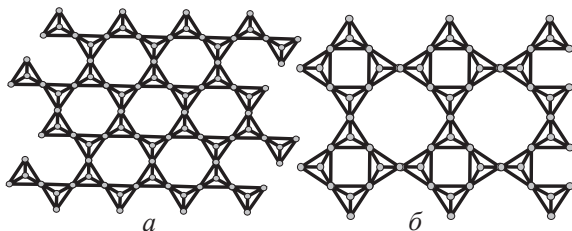


Рис. 14. Некоторые типы слоистых кремнекислородных радикалов

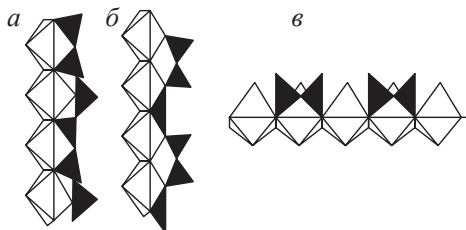


Рис. 15. Схема согласования Са-октаэдров с группой $\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_4$ (а, б) и октаэдров крупных катионов только диортогруппой (в)

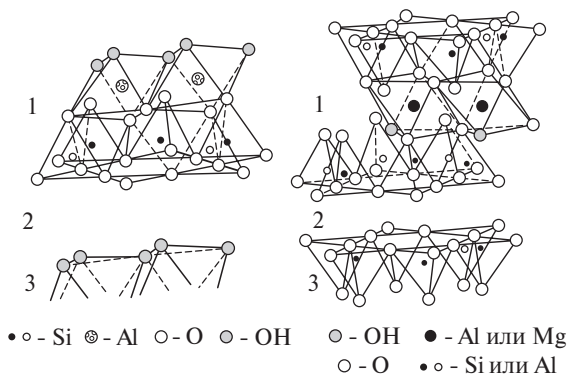


Рис. 16. Двух- (а) и трехслойные (б) пакеты, образованные тетраэдрическими и октаэдрическими слоями:

1 — полный слой; 2 — межслоевое пространство; 3 — начало второго слоя

Каркасные силикаты. В силикатах с каркасной структурой все четыре атома кислорода являются общими (мостиковыми) четырех соседних тетраэдров. В результате образуется бесконечный в трех измерениях трехмерный каркас. Такая кристаллическая структура является валентно-насыщенной и электронейтральной. Поскольку на каждый атом кремния при этом приходится 2 атома кислорода, состав радикала выразится формулой $[\text{SiO}_2]$. Каркасная структура характерна для различных модификаций кремнезема (кварц, тридимит, кристоболит) (см. рис. 17). Если ион Si^{4+} замещается на Al^{3+} , группировка приобретает отрицательный заряд, который компенсируется добавочными катионами, расположенными в структурных пустотах. Один Al^{3+} дает возможность войти в структуру одному иону K^+ или Na^+ , два Al дают возможность войти одному Ca^{2+} или Mg^{2+} . В этом случае общая формула радикала соответствует $[\text{Al}_x\text{Si}_{n-x}\text{O}_{2n}]^{x-}$. В крупных структурах пустот размещаются катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} в каркасные силикаты не входят. В некоторых силикатах в структурных пустотах размещаются анионы F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и H_2O . К каркасным структурам относятся широко распространенные полевые шпаты:

- калиевый (ортоклаз) $K [AlSi_3O_8]^3_{\infty}$;
- натриевый (альбит) $Na [AlSi_3O_8]^3_{\infty}$;
- кальциевый (анортит) $Ca [Al_2Si_2O_8]^3_{\infty}$.

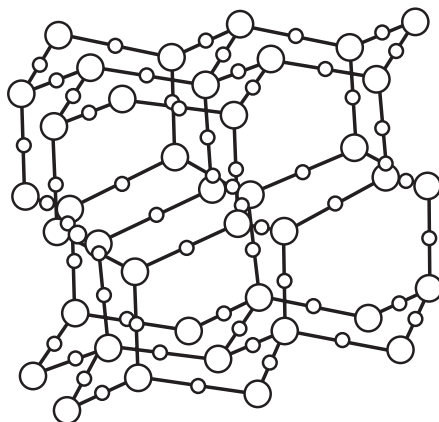


Рис. 17. Схема структуры α -тридимита:
большие кружки — Si, малые — O

1.5. Дефекты кристаллической решетки

В решетке *идеального кристалла* атомы (ионы) располагаются в пространстве упорядоченно и закономерно. В *реальных кристаллах* существуют различные искажения или нарушения этого идеального расположения частиц, которые обычно называют *дефектами кристаллической решетки*.

Природа дефектов может быть различной и простирается от микроуровня (электронного, атомного) до дефектов в макрообъемах вещества. Классифицируют дефекты по размерам: нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные.

1.5.1. Типы дефектов

Нульмерные дефекты (точечные) занимают в кристалле область искажений, соизмеримую по всем направлениям с размерами атома или электрона. **Одномерные дефекты** занимают область искажений и имеют протяженность, значительно превосходящую размер атомов в ка-

ком-либо одном направлении. **Двухмерные** — в двух, **трехмерные** — в трех направлениях. Нульмерные и одномерные дефекты относятся к микродефектам или дефектам тонкой структуры кристалла. Нульмерные дефекты делят на электронные и атомные. К первым относятся избыточные электроны, дырки. К атомным нульмерным дефектам (рис. 18) относят: вакансии (незанятые узлы решетки), примесные атомы, собственные атомы, находящиеся в положении в междоузлиях кристаллической решетки.

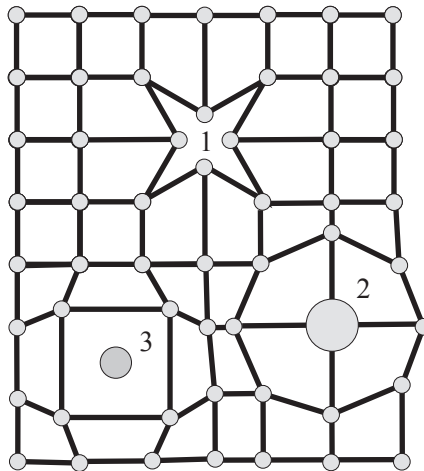


Рис. 18. Типы атомных нульмерных дефектов:

1 — вакансия; 2 — примесный атом в узле решетки;
3 — примесный атом в междоузлии

К **одномерным (линейным) атомным дефектам** относят краевые и винтовые дислокации. Признаком краевой дислокации является наличие в кристалле лишней (недостроенной) атомной плоскости (см. рис. 19). Признаками винтовой дислокации являются образование геликоидной поверхности (наподобие винтовой) и наличие на поверхности кристалла дислокационной атомной ступеньки (см. рис. 20). Количественной характеристикой дислокаций служит *вектор Бюргерса*, показывающий степень искажения решетки и кратный параметру решетки и плотности дислокации на 1 см^2 . Плотность

дислокаций составляет от $100\text{--}1000\text{ 1/см}^2$ в совершенных кристаллах, до $10^{11}\text{--}10^{12}\text{ 1/см}^2$ в сильно деформированных кристаллах.

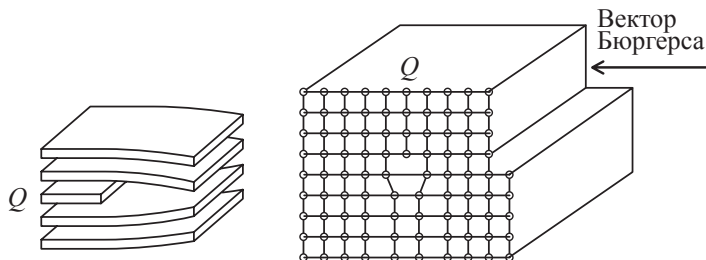


Рис. 19. Краевая (линейная) дислокация; Q — экстраплоскость

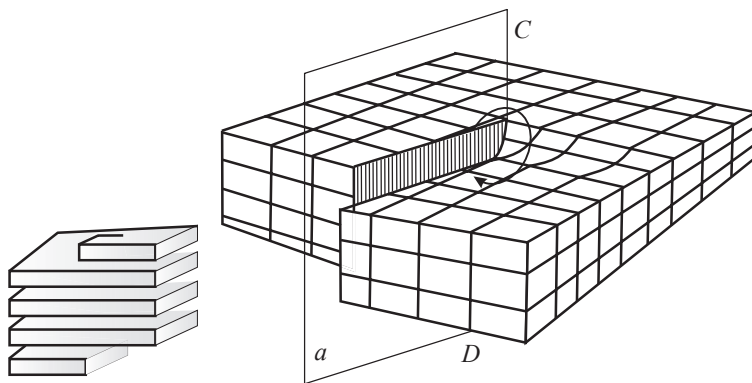


Рис. 20. Винтовая дислокация:

CD — ось дислокации; t — направление скольжения

Источником дислокаций являются в основном механические напряжения (сдвиг, срез, изгиб, удар) при росте кристаллов, а также термические напряжения при наличии перепада температур при нагревании и охлаждении. Дислокации взаимодействуют друг с другом: уничтожаются, отталкиваются или притягиваются (см. рис. 21). Дислокации под действием напряжений способны передвигаться в кристалле скольжением или реползанием. Вдоль линий дислокаций существует область повышенной концентрации точечных дефектов.

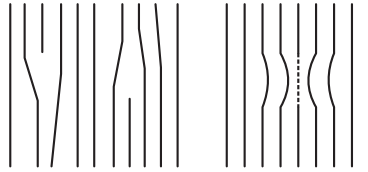


Рис. 21. Взаимодействие движущихся дислокаций

Теория дислокаций разработана в 30-х годах XX в. Я. И. Френкелем, Д. И. Тейлором, Е. Орованом и позволила объяснить многие особенности свойств кристаллов — прочность, пластичность. Реальная прочность кристаллов в 10^2 – 10^4 раз меньше теоретической. В настоящее время доказано, что причина повышенной пластичности и пониженной прочности заключается в существовании легко подвижных дефектов — дислокаций. При повышении нагрузки происходит постепенный (эстафетный) разрыв отдельных связей кристалла по линии дислокации в ходе движения скольжением.

Двухмерные и трехмерные дефекты принадлежат к макродефектам или дефектам грубой структуры.

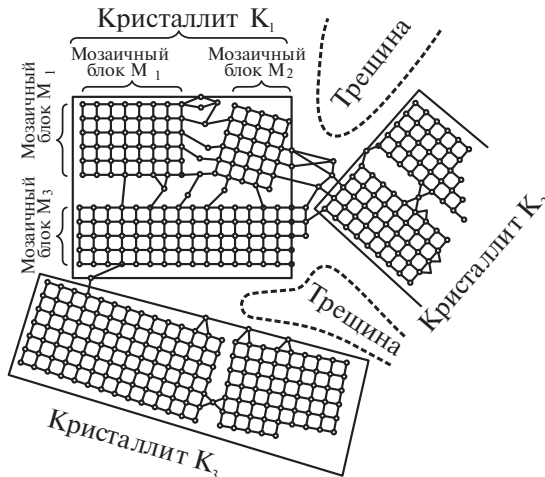


Рис. 22. Схема строения реального твердого тела

Примерами двухмерных дефектов являются: мозаичная структура кристаллов, границы зерен, дефекты упаковки. К трехмерным дефектам относят: поры, трещины, включения инородной фазы (см. рис. 22).

1.5.2. Твердые растворы

К *атомным нульмерным дефектам*, оказывающим влияние на рост кристаллов, массоперенос (диффузию), кинетику твердофазовых реакций, спекание, рекристаллизацию и др., относят твердые растворы, дефекты по Френкелю и по Шоттки.

Твердыми растворами называют однородные кристаллические фазы переменного состава. В области гомогенности твердый раствор — это одна кристаллическая фаза. Различают следующие типы твердых растворов (рис. 23): твердые растворы замещения (растворы I рода), твердые растворы внедрения (растворы II рода) и твердые растворы вычитания (дефекты нестехиометрии).

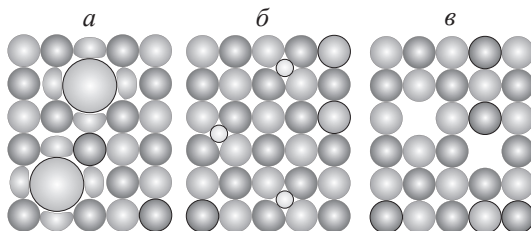
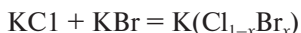


Рис. 23. Типы твердых растворов:

a — замещения; *б* — внедрения; *в* — вычитания

Твердыми растворами замещения называют такие растворы, которые образуются в результате замещения атомов или ионов основного кристаллического вещества атомами или ионами другого растворенного вещества. Образование твердых растворов замещения называют изоморфным замещением, при этом могут замещать друг друга как катионы, так и анионы:



При полном замещении собственных атомов на другие говорят о непрерывном ряде твердых растворов, ионной смешиваемости или *совершенном изоморфизме*. Если твердые растворы образуются только в определенных пределах, — это ограниченный ряд твердых растворов, ограниченная смешиваемость или *несовершенный изоморфизм*. Например, при взаимодействии $2\text{MgOSiO}_2 + 2\text{FeOSiO}_2$ оксид железа замещает оксид магния во всем диапазоне концентрации от 0 до 100 %, 2CaOSiO_2 растворяет всего до 10 % 2MgOSiO_2 .

Условия, определяющие возможность образования твердых растворов, зависят от индивидуальных свойств атомов (размер, заряд, электронное строение) и кристаллической структуры.

1 условие — геометрический фактор.

Размеры атомов и ионов не должны отличаться друг от друга более чем на 15 %. В силикатах возможные различия не должны превышать 4–8 %. Должно быть сходство структурных типов кристаллических решеток основного и замещающего вещества.

Например:

1. $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ ($r_{\text{Fe}} = 0,080$ нм, $r_{\text{Mg}} = 0,074$ нм) — совершенный изоморфизм.
2. $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ($r_{\text{Ca}} = 0,104$ нм, $r_{\text{Mg}} = 0,074$ нм) — несовершенный изоморфизм.
3. $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ($r_{\text{Ti}} = 0,064$ нм, $r_{\text{Si}} = 0,039$ нм) — весьма несовершенный изоморфизм.

2 условие — сходство электронных строений взаимодействующих атомов или ионов, определяющих близость типа химической связи и поляризационные свойства. Например: Cu^+ ($r_{\text{Cu}} = 0,098$ нм) и Na^+ ($r_{\text{Na}} = 0,098$ нм) имеют одинаковый ионный радиус, но они не образуют твердые растворы замещения типа $\text{CuCl}_2 \neq \text{NaCl}$, так как Cu^+ обладает ковалентным, а Na^+ — ионным типом связи.

3 условие — при изоморфных замещениях необходимо сохранять электронейтральность кристаллохимической решетки. Если заряды замещаемых катионов и анионов одинаковы, то это *изовалентный изоморфизм* ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$), если разные — это *гетеровалентный изоморфизм*. При гетеровалентном изоморфизме действует принцип компенсации зарядов, заключающийся в том, что если в результате

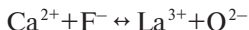
замещений решетка приобретает избыточный заряд, то в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации этого заряда. Возможны два пути компенсации заряда:

1. В кристалле могут растворяться одновременно несколько посторонних атомов с разной величиной зарядов, суммарное действие которых обеспечивает электронейтральность решетки:



Замещение одного катиона Si^{4+} на Al^{3+} сопровождается внедрением в структурные пустоты (междоузлия) ионов Na^+ .

Возможны катион-анионные замещения:



2. В решетке кристалла для компенсации заряда возникают собственные дефекты решетки с эффективным зарядом, противоположным по знаку и равным по величине заряду примеси:



где \square_{Mg} — катионная вакансия магния, образуемая, когда три катиона магния замещаются двумя катионами алюминия.



где \square_{O} — вакантный узел кислорода.

Силикаты редко имеют идеальный состав простого химического соединения. В них наблюдается усложнение состава с наличием изоморфных замещений.

Твердыми растворами внедрения называются такие растворы, которые образуются в результате внедрения атомов или ионов одного ве-

щества в свободные промежутки (междоузлия) кристаллической решетки другого вещества.

Условия образования твердых растворов внедрения во многом противоположны образованию растворов замещения. Прежде всего размер внедряющихся атомов должен соответствовать размеру пустот в междоузлиях основного вещества. Ранее было отмечено, что в плотноупакованных кубических и гексагональных структурах имеются тетраэдрические и октаэдрические пустоты, в которые могут вписываться атомы соответственно менее 0,41 и до 0,59 радиуса основного оксида. Ионы и атомы внедрения могут значительно отличаться от атомов основного вещества по электронному строению, поляризационным свойствам, типу химической связи. Для фаз внедрения характерен *гетеродесимический* (смешанный) тип ковалентно-металлической связи. Условие сохранения электронейтральности должно и здесь выполняться за счет образования вакансий и изменения электронной структуры атома ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$, $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$).

Твердые растворы внедрения всегда носят ограниченный характер, поскольку при повышенной концентрации внедряющихся атомов и ионов возникают значительные напряжения, приводящие к распаду твердых растворов.

Многие свойства фаз внедрения уникальны: высокая твердость, тугоплавкость, которые обусловлены прочной ковалентной связью атомов металла и неметалла. Наличие металлической связи объясняет их металлический блеск, высокую электропроводность. К твердым растворам внедрения относят гидриды ($\text{Me} + \text{H}_2$), нитриды ($\text{Me} + \text{N}_2$), карбиды ($\text{Me} + \text{C}$), керметы (металл + керамическая связка).

Твердые растворы вычитания (дефекты нестехиометрии). В настоящее время установлено, что практически все химические соединения в твердом состоянии имеют переменный состав, т. е. обнаруживают отклонение от стехиометрического состава, выражаемого химической формулой этого соединения.

Постоянный и неизменный химический состав, соответствующий стехиометрической формуле, могут иметь только соединения с молекулярными решетками.

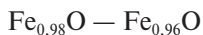
Отклонение от стехиометрии является следствием дефектов решетки, которые могут проявляться в виде избытка катионов при наличии анионных вакансий (PbO , TiO_2) или в результате присутствия

катионов в междоузлиях решетки (ZnO, CdO), избытка анионов из-за наличия в решетке катионных вакансий (FeO, NiO) или присутствия анионов в междоузлиях. Возможна комбинация этих случаев в одном кристалле.

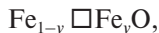
Поскольку нестехиометрические соединения в пределах области гомогенности представляют собой одну фазу переменного состава, то их можно квалифицировать как твердые растворы внедрения или вычитания. Степень отклонения от стехиометрии зависит от термодинамических условий среды и физико-химической природы самого соединения.

Многие оксиды переходных металлов с переменной валентностью, бориды, карбиды, силициды, нитриды обнаруживают весьма значительное отклонение от стехиометрии, т. е. имеют широкую область гомогенности.

Например, оксид железа FeO (вюстит) при 1000 °C имеет следующую область гомогенности:



В решетке вюстита атомы кислорода занимают все регулярные позиции, а некоторые узлы катионной подрешетки остаются вакантными. Общую формулу вюстита можно записать так:

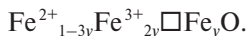


где $\square\text{Fe}_y$ — вакансии атома железа.

При недостатке в решетке положительных зарядов Fe ее электронейтральность поддерживается за счет перехода части Fe^{2+} в Fe^{3+} по схеме:



С учетом этого общую формулу вюстита можно написать так:



Железо присутствует в вюстите в состоянии Fe (II) и Fe (III), поэтому данное нестехиометрическое соединение рассматривают как твердый раствор замещения Fe_2O_3 в FeO. Дефекты нестехиометрии влияют на электрические свойства кристаллов. Появление Fe^{3+} в вюстите приводит к возникновению дополнительного электрона:



Дефекты нестехиометрии являются источником свободных электронов, обуславливающих увеличение электрической проводимости вещества.

Дефекты по В. Шоттки и Я. И. Френкелю. В кристаллической решетке могут возникать условия, когда частица покидает свое регулярное положение, образуя вакансию. Существуют две возможности образования дефектов в решетке — по Френкелю и Шоттки.

Дефект по Френкелю возникает тогда, когда атом или ион из узла решетки, оставляя там вакансию, перемещается в междоузлие (рис. 24, *а*). Если атом или ион покидает узел решетки, оставляя в нем вакансию, и уходит за пределы решетки на поверхность кристалла, достраивая ее, то в решетке остаются только вакансии. Такой тип дефектов в виде вакантного узла и в катионной, и в анионной подрешетке называют дефектом по Шоттки (рис. 24, *б*).

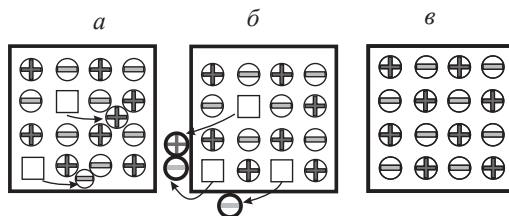


Рис. 24. Схематическое изображение дефектов:
а — по Френкелю; *б* — по Шоттки; *в* — идеальная решетка

Основной причиной образования дефектов этого типа являются тепловые колебания атомов, особенно при повышенных температурах.

Тепловые дефекты являются равновесными: каждой температуре соответствует определенная равновесная концентрация дефек-

тов. Дефекты по Френкелю легче образуются в структурах, имеющих крупные структурные пустоты, и когда размеры катионов и анионов сильно различаются. Дефекты по Шоттки возникают в решетках с одинаковыми ионами.

Дефекты при быстром охлаждении могут «замораживаться», и их количество может превышать равновесное. Нагревание может способствовать исчезновению — «залечиванию» таких неустойчивых дефектов. Такие точечные дефекты способны диффундировать (мигрировать) под действием градиентов температуры, давления, концентрации, электрического поля и т. д.

Наличие дефектов оказывает существенное влияние на многие свойства кристаллов (диффузия, электропроводность), на твердофазовые реакции спекания, рекристаллизацию зерен и т. д.

2. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ МАТЕРИАЛОВ

Химическая термодинамика как наука и теоретическая база технологии строительных материалов дает возможность определить энергетику и направление протекающих реакций, рассчитать тепловые балансы процессов, устойчивость образующихся соединений, равновесные концентрации продуктов реакции, выбрать оптимальные режимы протекания реакций.

В химической термодинамике рассматривают **систему** взаимодействующих тел и связанные с этим изменения свойств. Факторы, воздействующие на эту систему, называют **внешней средой**. Система называется гомогенной, если она однородна по всему объему и состоит из одной фазы, и гетерогенной, если содержит несколько фаз, отделенных друг от друга поверхностью раздела. Состояние системы определяется совокупностью ее свойств. Величины, характеризующие состояние системы, называются **параметрами состояния** или термодинамическими параметрами. Этими характеристиками являются давление, температура, удельный объем, концентрация, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия.

Химическое превращение вещества называется реакцией, физическое превращение называется *процессом*. Термодинамический процесс может сопровождаться выделением или поглощением теплоты.

Таким образом, химическая термодинамика изучает возможность и направление протекания химических реакций и энергии этих процессов, используя три основных закона термодинамики.

2.1. Приложение первого закона термодинамики к физико-химическим процессам

Первый закон термодинамики является приложением закона сохранения энергии — энергия не исчезает и не появляется, она только переходит из одной формы в другую.

В термодинамике приняты следующие обозначения: работа — A ; теплота — Q ; внутренняя энергия — U ; энтальпия — H ; теплоемкость — C_p или C_v .

Соотношения между внутренней энергией, теплотой и работой выражают количественно первый закон термодинамики: теплота, поглощенная системой, тратится на увеличение внутренней энергии и на совершение системой работы.

$$dQ = dU + dA; Q = \Delta U + A. \quad (1)$$

Известно, что $dQ = T dS$; $dA = P dV$.

Работе, совершаемой системой против внешних сил, приписывают положительный знак, энергии, передаваемой системой окружающей среде, приписывают отрицательный знак. Согласно уравнению (1), изменение энергии ΔU в процессе превращения системы из первого состояния во второе может быть выражено:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A. \quad (2)$$

Изменение внутренней энергии системы может быть записано через соответствующие параметры состояния:

$$dU = TdS + pdV + Ed e + \mu dm \dots, \quad (3)$$

где T — температура; S — энтропия; p — давление; V — объем; E — электрический потенциал; e — электрический заряд; μ — химический потенциал; m — масса.

В термодинамике широко используется величина теплоемкости. Теплоемкостью называется количество теплоты, которое поглощает 1 г (удельная теплоемкость) или 1 моль (молярная теплоемкость) вещества при нагревании его на 1 °С.

Средняя теплоемкость равна:

$$\hat{C} = Q / (T_2 - T_1) = Q / \Delta T \quad \text{или} \quad Q = \hat{C} \Delta T . \quad (4)$$

В справочниках приводится истинная теплоемкость, которая является пределом, к которому стремится средняя теплоемкость с уменьшением интервала температур минимума (нуля):

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \hat{C} . \quad (5)$$

Различают теплоемкость при постоянном объеме (C_v) и при постоянном давлении (C_p). Поскольку силикатные системы являются конденсированными, не содержащими газовой фазы, то внешним давлением и расширением системы можно пренебречь, тогда:

$$C_p \approx C_v = C . \quad (6)$$

Связь между истинной и средней теплоемкостью, исходя из выражений (4) и (6), можно записать как

$$C_p = dQ / dT = d(C_p \Delta T) / dT = (dH / dT) , \quad (7)$$

где dH — приращение энтальпии.

Учитывая, что

$$C_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT (T_2 - T_1) ; \quad C_p = dH / dT , \quad (8)$$

интегрированием получаем

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (9)$$

Решение интеграла в формулах (8) и (9) осуществляют использованием уравнения регрессии:

$$C_p = a + bT + cT^2 \dots, \quad (10)$$

чаще применяемого для органических веществ, и

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots, \quad (11)$$

применяемого для неорганических веществ.

Величины коэффициентов a , b , c , теплоемкости всех веществ приведены в термодинамических справочниках. Значения средней теплоемкости можно вычислить, зная константы уравнения (11) и взяв интеграл $\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ из уравнения (8). Получаем

$$C_p = a + b / 2(T_2 - T_1) + c / T_1 T_2. \quad (12)$$

Пример 1. Вычислить среднюю теплоемкость кварца в интервале температур 298–1000 К.

Решение: По справочникам находим коэффициенты и составляем уравнение мольной теплоемкости β -кварца:

$$C_p = a + bT - cT^{-2} = 46,96 + 31,32 \cdot 10^{-3} T - 11,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Согласно уравнению (8)

$$C_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT - cT^{-2}) dT.$$

Интегрирование дает формулу

$$\begin{aligned} C_p &= a + b / 2(T_2 - T_1) + c / T_1 T_2 = \\ &= 46,96 + \frac{31,32 \cdot 10^{-3}}{2(1000 - 298)} - \frac{11,31 \cdot 10^5}{1000 \cdot 298} = 45,4 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: Средняя теплоемкость кварца в интервале температур 298–1000 К равна 45,4 Дж/моль.

Энтальпия реакции или процесса. Совершенная над системой работа равна $A = pV_2 - pV_1$, тогда тепловой эффект можно записать

$$Q = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (13)$$

Для удобства вводят новую функцию H , называемую энтальпией — энергией расширения системы:

$$H = U + pV. \quad (14)$$

Тогда уравнение (13) можно записать так

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (15)$$

Величина ΔH называется энтальпией процесса или реакции. Таким образом, тепловой эффект равен изменению энтальпии. Поскольку в силикатных системах реакции и процессы происходят в конденсированных системах, то считают, что

$$\Delta H = \Delta U.$$

Подобно энергии энтальпия является термодинамической функцией состояния системы. Абсолютные значения энтальпии определить нельзя, поскольку они включают абсолютную величину вну-

тренней энергии. На практике определяют разность энтальпии для двух температур:

$$H_{298} - H_0 = \int_0^{298} dH. \quad (16)$$

Однако величина H_0 также является неопределенной величиной. В качестве стандартного состояния вещества выбирают конденсированное состояние при температуре, при которой давление пара вещества достигает 0,1 МПа (1 атм) и температуре 298 К. Стандартное состояние принято обозначать индексом 0, например H_{298}^0 , ΔH_T^0 . Значения стандартных величин H_{298}^0 приведены в справочниках, где 298 К — температура Кельвина.

Энтальпия вещества (как и энергия) — монотонно возрастающая функция температуры. Общее количество теплоты, необходимое для подъема температуры системы от T_1 до T_2 , можно рассчитать:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} Cp dT = a(T_2 - T_1) + b(T_2^2 - T_1^2) / 2 + C(T_2 - T_1) / T_2 T_1 \quad (17)$$

Пример 2. Найти количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг β -кварца от 20 до 1000 °С.

Решение. По справочнику физико-химических величин находим: молярная теплоемкость кварца

$$Cp = 46,96 + 31,32 \cdot 10^{-3} T - 11,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Искомый температурный интервал равен

$$T_2 - T_1 = (1273 - 293) \text{ К}.$$

Находим количество теплоты, затрачиваемой на нагревание 1 моля β -кварца, по уравнению (17):

$$\Delta Q = \Delta H = 46,96 (1273 - 293) + 31,32 \cdot 10^{-3} (1273^2 - 293^2)/2 - 11,31 \cdot 10^5 \cdot (1273 - 293)/(1273 \cdot 293) = 67082 \text{ Дж/моль.}$$

Находим число молей в 1 кг кварца:

$$n = 1000/60 = 16,6.$$

Ответ: Расход теплоты на нагревание 1 кг кварца составляет

$$\Delta Q = 67082 \cdot 16,6 = 1113561,2 \text{ Дж} = 1113,6 \text{ кДж.}$$

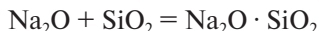
Закон Гесса. Закон Гесса открыт в 1840 году и является частным случаем первого закона термодинамики. Все химические реакции протекают с выделением или поглощением теплоты, что составляет основу тепловых балансов химических реакций и теплотехнических расчетов.

Согласно закону Гесса, энтальпия реакции — аддитивная величина, которая не зависит от промежуточных стадий реакции и определяется только начальным и конечным состояниями системы:

$$\Delta H_r^0 = \sum V_i \Delta H_{Ti}^0, \quad (18)$$

где ΔH_r^0 — энтальпия образования соединений из простых веществ при температуре T ; V_i — число молей данного вещества в химической реакции ($+V_i$ — для продуктов реакции, $-V_i$ — для исходных веществ); ΔH_{Ti}^0 — энтальпия образования веществ, участвующих в реакции.

Пример 3. Рассчитать тепловой эффект образования силикатов натрия по реакции



Решение: По справочнику находим:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Na}_2\text{O}) = -416,09 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{SiO}_2) = -911,58 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Na}_2\text{SiO}_3) = -1559,70 \text{ кДж/моль.}$$

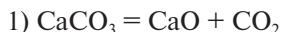
Применив закон Гесса, получим:

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{298} &= \Delta H^0_{298}(\text{Na}_2\text{SiO}_3) - \Delta H^0_{298}(\text{Na}_2\text{O}) - \Delta H^0_{298}(\text{SiO}_2) = \\ &= -1559,70 + 416,09 + 911,58 = -232,03 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Ответ: Тепловой эффект образования Na_2SiO_3 равен 232,03 кДж/моль.

Реакции, для которых энтальпии имеют отрицательное значение, относятся к экзотермическим, реакции с положительным значением энтальпии — к эндотермическим. Экзотермические реакции протекают самопроизвольно, для осуществления эндотермических реакций требуется подвод энергии к системе извне.

Пример 4. Определить теплоту образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на основе реакций:



Решение: Тепловые эффекты первой и второй реакции с учетом табличных стандартных значений энтальпий равны

$$\Delta H^0_{298(1)} = \Delta H^0_{298\text{CaO}} + \Delta H^0_{298\text{CO}_2} - \Delta H^0_{298\text{CaCO}_3} = +177,91 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{298(2)} = \Delta H^0_{298\text{Ca}(\text{OH})_2} - \Delta H^0_{298\text{CaO}} - \Delta H^0_{298\text{H}_2\text{O}} = -65,20 \text{ кДж/моль}.$$

Первая реакция протекает только при подводе тепловой энергии, вторая — с выделением энергии. Суммарный тепловой эффект реакции образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составит

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = 177,91 - 65,20 = +112,71 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ. Теплота образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна +112,71 кДж/моль.

Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа. Тепловой эффект химических реакций зависит от температуры. Изменение теплового эффекта реакции находят по разности теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Эта зависимость описывается уравнением Кирхгофа:

$$\left[d(\Delta H) / dT \right]_p = \left[dH / dT \right]_p = \Delta C_p = \sum \nu_i C_{pi}, \quad (19)$$

где ΔC_p — разность молярных теплоемкостей с учетом стехиометрических коэффициентов (или молей).

При $\Delta C_p > 0$ тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры, $\Delta C_p = 0$ — не зависит от температуры, $\Delta C_p < 0$ — уменьшается.

Разность молярных теплоемкостей ΔC_p рассчитывают по известному выражению (11):

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}.$$

Подставляя ΔC_p в уравнение (19) и интегрируя, находим ΔH_T — тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \Delta b T^2 / 2 - \Delta c / T. \quad (20)$$

В этом уравнении неизвестной величиной является ΔH_0 — постоянная интегрирования. Ее находят подстановкой известного значения ΔH_T при какой-то заданной температуре T .

Пример 5. Найти уравнение $\Delta H_T = f(T)$ и определить расход тепла на разложение 1 кг карбоната кальция при 1000 °С, если теплота диссоциации кальцита равна 178,07 кДж/моль при $T = 1173$ К.

Решение:



По справочникам находим уравнение мольной теплоемкости реагентов:

$$Cp_{\text{CaCO}_3} = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3} T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$Cp_{\text{CaO}} = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3} T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$Cp_{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Расчет проводим по уравнению (20). Сначала определяем суммарные коэффициенты Δa , Δb , Δc .

$$\Delta a = \sum a_{\text{прод}} - \sum a_{\text{исх}};$$

$$\Delta a = a_{\text{CO}_2} + a_{\text{CaO}} - a_{\text{CaCO}_3} = 49,63 + 44,19 - 104,5 = -10,68.$$

Аналогично:

$$\Delta b = 9,04 \cdot 10^{-3} + 4,52 \cdot 10^{-3} - 21,92 \cdot 10^{-3} = -8,36 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = 8,53 \cdot 10^5 + 6,95 \cdot 10^5 - 25,94 \cdot 10^5 = -10,46 \cdot 10^5.$$

Уравнение теплового эффекта реакции:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 - 10,68 T - 8,36 \cdot 10^{-3} T^2/2 + 10,46 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

В условии задано: $\Delta H_{1173} = 178,07 \text{ кДж/моль} = 178070 \text{ Дж/моль}$, тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= 178070 + 10,68 \cdot 1173 + 8,36 \cdot 10^{-3} \cdot 1173^2/2 - \\ &\quad - 10,46 \cdot 10^5/1173 = 195457,31. \end{aligned}$$

Уравнение $\Delta H_T = f(T)$ реакции декарбонизации:

$$\Delta H_T = 195457,31 - 10,68 T - 8,36 \cdot 10^{-3} T^2/2 + 10,46 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Для определения теплового эффекта этой реакции при $1000\text{ }^{\circ}\text{C} = 1273\text{ K}$ подставляют это значение температуры в вышеприведенное уравнение:

$$\Delta H_T = 195457,31 - 10,68 \cdot 1273 - 8,36 \cdot 10^{-3} \cdot 1273^2/2 + 10,46 \cdot 10^5/1273 = 175909,55 \text{ Дж/моль} = 175,91 \text{ кДж/моль}.$$

Молекулярная масса CaCO_3 равна 100,09, поэтому число молей в 1000 г будет равно $n = 1000/100,09 = 9,99$.

Ответ: Тепловой эффект разложения 1 кг кальцита при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ составил $\Delta H_T = 1757,34 \text{ кДж/кг}$.

2.2. Приложение второго закона термодинамики к физико-химическим процессам

Процессы разделяют на обратимые, необратимые и равновесные. Обратимый процесс не вызывает изменений параметров и в системе, и в среде при его свершении, необратимый — изменяет и систему, и окружающую среду. Обратимый процесс обычно приравнивают к равновесному. Изучение систем с учетом фактора времени осуществляется термодинамикой необратимых процессов.

Формулировки второго закона термодинамики. М. В. Ломоносов: «Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплomu»; Клаузиус: «Не может быть процесса, результат которого есть переход от менее нагретого к более нагретому телу». Со статической точки зрения: самопроизвольные процессы протекают от менее вероятных к более вероятным.

Подобно тому, как первое начало термодинамики вводит функцию состояния — энтальпию, внутреннюю энергию, второе начало вводит новую функцию состояния — энтропию.

Энтропия (по Клаузиусу) — способность к превращению, и связывают ее с приведенной теплотой Q/T . Рост энтропии означает переход системы из состояния большей степени упорядоченности в менее упорядоченное состояние, энтропия системы будет уменьшаться,

если система с меньшей степенью упорядоченности переходит в более упорядоченную.

Следовательно, при абсолютном нуле температур в идеальном кристалле наблюдается полный порядок, его энтропия равна нулю. В реальных кристаллах всегда есть примеси, дефекты решетки, поэтому даже при низких температурах энтропия твердого тела не равна нулю. С ростом температуры энергия системы возрастает, так как увеличивается мера беспорядка. Для любого вещества энтропия возрастает в ряду твердое — жидкое — газообразное. Например, энтропии льда, воды и пара соответственно равны: 39,3; 69,9; 188,7 Дж/(моль · К).

Для обратимого процесса приращение энтропии определяется отношением бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе, к температуре:

$$dS = dQ / T . \quad (21)$$

Изменение теплоты связано с молярной теплоемкостью $dQ = CpdT$. Тогда

$$dS = CpdT / T . \quad (22)$$

Из уравнения (22) видно, что размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости: Дж/(моль · К). В результате интегрирования по температуре от 298 К до Т получаем

$$S_T^0 - S_{298}^0 = a \ln T / 298 + b(T - 298) + \frac{C(T^2 - 298^2)}{2(T^2 \cdot 298^2)} . \quad (23)$$

Значения S_{298}^0 , коэффициентов a, b, c находят в справочниках термодинамических величин. Энтропия системы — величина аддитивная, поэтому для расчета энтропии химических реакций необходимо вычислить алгебраическую сумму энтропии реагирующих веществ:

$$\Delta S = \sum S_{\text{прод.реак}} - \sum S_{\text{исх.в-в}} . \quad (24)$$

Тогда общее уравнение для расчета энтропии реакции примет вид:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln T / 298 + \Delta b(T - 298) + \Delta c(T^2 - 298^2) / 2 \cdot T^2 \cdot 298^2. \quad (25)$$

Из второго начала термодинамики следует, что если система изолирована, то при протекании в ней обратимых процессов энтропия не изменяется, при необратимых процессах — растет.

Если необратимый процесс приводит изолированную систему в состояние равновесия, то ее энтропия достигает максимума.

Следовательно, энтропия является критерием направленности процесса $\Delta S > 0$ и критерием равновесия $\Delta S = 0$, если $\Delta S < 0$ — процесс в изолированной системе невозможен. Однако в отдельных частях неизолированной системы процессы как обратимые, так и необратимые могут протекать и с уменьшением энтропии.

В общем виде изменение энтропии определяют при переходе из состояния *A* в состояние *B* как

$$\Delta S = S_B - S_A \text{ или } \Delta S_T^0 = \sum V_i S_{Ti}^0. \quad (26)$$

Изменения энтропии, связанные с фазовыми переходами, — модификационные превращения, плавление, сублимация и др., — поскольку эти превращения протекают при постоянной температуре, вычисляют по справочным значениям теплоты этих превращений и температур, например:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H / T_{\text{пл}}. \quad (27)$$

2.3. Приложение третьего закона термодинамики к физико-химическим процессам

В 1906 г. Нернет пришел к выводу: изменение энтропии химической реакции вблизи абсолютного нуля температур пренебрежимо мало. В 1912 г. М. Планк показал, что кристаллическая решетка ве-

щества при абсолютном нуле становится идеальной и в связи с этим должна обладать нулевой энтропией.

Если принять энергию элементов в кристаллическом состоянии при абсолютном нуле равной нулю, то это вещество при более высоких температурах будет обладать положительным значением энтропии.

Однако есть вещества, не подчиняющиеся третьему закону термодинамики — это вещества с неупорядоченной структурой: стекла, аморфные вещества, у которых $S^0 \neq 0$.

Энтропию вещества вычисляют по приведенным выше формулам, например (25), используя стандартные значения S^0_{298} при 298 К, абсолютные значения энтропии при 0 К не приводятся, их вычисления проводят специальными методами.

2.4. Энергия Гиббса и химическое равновесие

Гиббс (1878), Гельмгольц (1884) и Ван-Гофф (1885) предложили характеризовать работоспособность системы изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Энергия Гиббса определяется из соотношения

$$TdS = dU + pdV - \mu d_m, \quad (28)$$

где TdS — связанная энергия; dU — изменение внутренней энергии; pdV — механическая работа; μd_m — химическая работа.

После подстановок получаем:

$$G = H - TS, \quad (29)$$

где G — энергия Гиббса; H — энтальпия; S — энтропия; T — температура.

При постоянных p и T частные производные говорят о том, что энергия Гиббса является, как и внутренняя энергия системы, харак-

терной функцией, определяющей количественные взаимодействия системы с окружающей средой.

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V. \quad (30)$$

Для изотермического процесса ($T = \text{const}$) или реакции

$$\Delta G_T = G_2 - G_1 = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (31)$$

В стандартных условиях

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (32)$$

Энергия Гиббса, связанная с образованием соединения в стандартном состоянии идеального газа, чистой жидкости или в твердом состоянии при давлении 0,1 МПа называется стандартной энергией образования Гиббса, обозначается ΔG_f^0 и приводится в справочниках физических величин.

При любом процессе, протекающем самопроизвольно при постоянном давлении и температуре, энергия Гиббса уменьшается и приобретает минимальные значения.

Если:

$\Delta G_{p, T} < 0$, то реакция протекает,

$\Delta G_{p, T} = 0$, наступает химическое равновесие,

$\Delta G_{p, T} > 0$, самопроизвольно протекать реакция не может.

Для расчета энергии Гиббса и использования ее для анализа вероятности протекания реакции в различных системах широко применяют метод интегрирования уравнений молярной теплоемкости, выраженной температурным рядом. Исходные данные для расчета берут из таблиц термодинамических свойств веществ в стандартном состоянии: энтальпия — ΔH_{298}^0 , энтропия — ΔS_{298}^0 , энергия Гиббса — ΔG_{298}^0 , а также коэффициенты a , b , c из уравнения теплоемкости.

Расчет проводят в следующем порядке:

1. Определяют энтальпию реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298(\text{прод})}^0 - \sum \Delta H_{298(\text{исх.в-ва})}^0.$$

2. Определяют энергию Гиббса реакции:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298(\text{прод})}^0 - \sum \Delta G_{298(\text{исх.в-ва})}^0.$$

3. Определяют $\Delta C_p = f(T)$ реакции:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T - \Delta c T^{-2};$$

$$\Delta a = \sum a_{(\text{прод})} - \sum a_{(\text{исх.в-ва})}, \text{ а также } \Delta b \text{ и } \Delta c.$$

4. Интегрируя полученные уравнения теплоемкости и подставляя в него ΔH_{298}^0 (по уравнению (20)), определяем постоянную интегрирования ΔH_0 при $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a 298 - \Delta b (298)^2 / 2 + \Delta c (298)^{-1}.$$

5. Энергия Гиббса при любой температуре выражается уравнением

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \Delta b T^2 / 2 - \Delta c / 2T + JT,$$

где J — константа интегрирования, которую находят подстановкой в это уравнение известных ΔG_{298}^0 и $T = 298 \text{ K}$.

6. Определив константы интегрирования ΔH_0 и J , рассчитывают ΔG_T^0

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \Delta b T^2 / 2 - \Delta c / 2T + JT.$$

Задавая разные температуры, определяют значения энергии Гиббса, графическая зависимость $\Delta G_T = f(T)$ позволяет определить температурный интервал, в котором реакция невозможна (при $\Delta G_T^0 > 0$), начало реакции (при $\Delta G_T^0 = 0$) и температурный интервал ее протекания.

Пример 6. Провести термодинамический анализ образования моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ из таких исходных материалов, как CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 .

Решение: Из справочников термодинамических величин выписываем значения ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , a , b , c — коэффициентов молярной теплоемкости исходных веществ и продуктов следующих реакций (табл. 12):

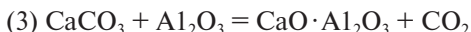
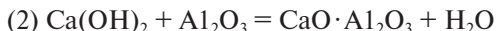


Таблица 12

Термодинамические характеристики соединений

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$
CaO	−635,55	−604,17	48,83	4,53	−6,53
Ca(OH) ₂	−986,59	−896,76	82,80	43,72	12,30
CaCO ₃	−1206,87	−1128,76	104,52	21,92	−25,94
Al ₂ O ₃	−1669,83	−1576,53	114,77	12,80	−35,44
CaOAl ₂ O ₃ (CA)	−2221,28	−2202,04	150,67	41,76	−33,30
H ₂ O (г)	−241,83	−228,59	30,00	10,71	0,33
CO ₂ (г)	−393,51	−394,38	44,14	9,04	−8,54

Для реакции (1):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298\text{CA}}^0 - \Delta H_{298\text{CaO}}^0 - \Delta H_{298\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = \\ &= -2221,28 - (-635,55) - (-1669,83) = -15,9 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2202,04 - (-604,17) - (-1576,53) = -21,54 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = \Delta a_{\text{Ca}} - \Delta a_{\text{CaO}} - \Delta a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 150,67 - 48,83 - 114,77 = -12,93;$$

$$\Delta b = (41,76 - 4,53 - 12,80) \cdot 10^{-3} = 24,44 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = (-33,3 - (-6,530) - (-35,44)) \cdot 10^5 = -8,67 \cdot 10^5.$$

Определяем константу интегрирования ΔH_0 :

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= \Delta H_{298}^0 - \Delta a 298 - \Delta b (298)^2 / 2 + \Delta c (298)^{-1} = \\ &= -15900 + 12,93 \cdot 298 - 24,44 \cdot 10^{-3} (298)^2 / 2 - 8,67 \cdot 10^5 / 298 = \\ &= -16041,06. \end{aligned}$$

Определяем константу интегрирования J по зависимости $\Delta G_T = f(T)$ при $T = 298 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b T^2}{2} - \Delta c / 2T + JT ; \\ -21340 &= -16041 + 12,93 \cdot 298 \cdot \ln 298 - 24,44 \cdot 10^{-3} 298^2 / 2 + \\ &+ 8,67 \cdot 10^5 / 2 \cdot 298 + J \cdot 298. \end{aligned}$$

Отсюда находим $J = -92,68$. Подобным же образом рассчитывают значения термодинамических функций и постоянных для реакций (2) и (3). Результаты расчетов записываем в виде табл. 13.

Таблица 13

Расчеты термодинамической характеристики реакций синтеза $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Реакция	ΔH_{298}^0 , Дж/моль	ΔG_{298}^0 , Дж/моль	$\Delta Cp = \Delta a + \Delta b + \Delta c T^{-2}$			Константы интегрирования	
			Δa	$\Delta b \cdot 10^{-3}$	$\Delta c \cdot 10^5$	ΔH_0	J
1	-15900	-21340	-12,93	24,44	-8,67	-16041	-92,68
2	93310	42660	-16,90	-4,05	-9,83	95228	-278,87
3	161910	108870	-24,48	16,08	19,54	175048	-348,20

По результатам полученных расчетов определяем уравнения $\Delta G_T = f(T)$:

Реакция (1):

$$\Delta G_T^0 = -16041 + 12,93 \cdot T \ln T - 12,22 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,33 \cdot 10^5 T^{-1} - 97,13 T.$$

Реакция (2):

$$\Delta G^0_T = 95228 + 16,90 \cdot T \ln T + 2,03 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,91 \cdot 10^5 T^{-1} - 278,87 T.$$

Реакция (3):

$$\Delta G^0_T = 175048 + 24,48 \cdot T \ln T - 8,04 \cdot 10^{-3} T^2 - 9,77 \cdot 10^5 T^{-1} - 348,20 T.$$

Определяем значение ΔG^0_T при температуре 298, 1000 и 1500 К; значения ΔG^0_T записываются в табл. 14.

Таблица 14

Значение энергии Гиббса реакций синтеза CaOAl_2O_3 при температурах

Реакция	ΔG^0_T , кДж/моль		
	298	1000	1500
1. $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-21,34	-33,40	-44,73
2. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	42,66	-64,38	-135,82
3. $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	108,88	-13,07	-97,45

Графическое изображение полученных результатов приведено на рис. 25. Из рисунка и по данным расчета видно, что реакция синтеза из оксидов $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ в изученном интервале температур возможна, реакция $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ начинается при 600 К ($\Delta G^0_T = 0$), реакция $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ — при 920 К.

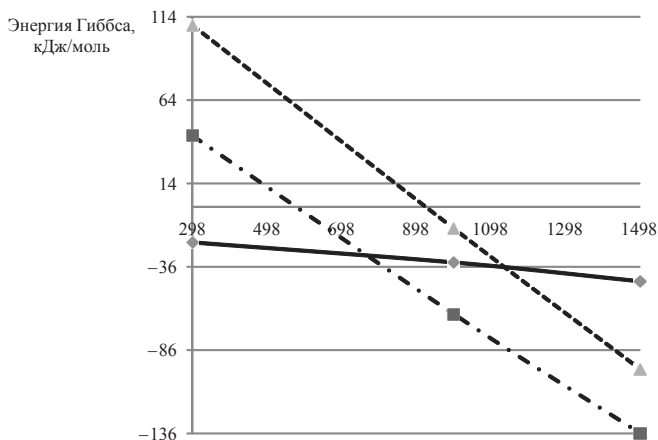


Рис. 25. Зависимость энергии Гиббса реакций синтеза CaOAl_2O_3 от температуры:

—◆— $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$; —■— $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; —▲— $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, проведенные расчеты энергий Гиббса реакций синтеза $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ из разных кальцийсодержащих материалов позволяют сделать следующие выводы:

- природа сырьевых материалов существенно влияет на ход реакций;
- наиболее вероятна реакция синтеза из оксидов $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Изученные сырьевые материалы по химической активности можно расположить в ряд: $\text{CaO} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$.

2.5. Расчет константы равновесия химических реакций по термодинамическим функциям

Константа равновесия — величина, выражающая связь между активностью, концентрацией и парциальным давлением компонентов реакции в условиях равновесия.

Пусть протекает реакция $aA_{(\text{тв})} + bB_{(\text{г})} \Leftrightarrow cC_{(\text{тв})} + dD_{(\text{г})}$.

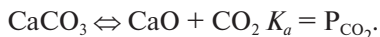
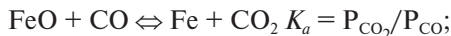
Константа равновесия из расчета давления насыщенного пара (P) каждого компонента равна:

$$K_a = P_c^c P_d^d / P_a^a P_b^b.$$

Если вещество находится в твердой фазе, то давление его насыщенного пара принято за единицу. Тогда в приведенной реакции

$$K_a = P_d^d / P_b^b.$$

Например, в реакциях:



В реакции декарбонизации CaCO_3 давление CO_2 называется давлением диссоциации. Температура, при которой давление CO_2 достигает 0,1 МПа (1 атм), называют температурой разложения.

Константы равновесия можно рассчитать из известных значений энергии Гиббса по формуле

$$\ln K_a = -\Delta G^0_T / RT = -0,052 \Delta G^0_T / T.$$

Значения энергии Гиббса $\Delta G_T = f(T)$ определяют с учетом уравнения молярной теплоемкости $C_p = f(T)$. Константа равновесия возрастает с увеличением теплового эффекта реакции и уменьшением температур. По найденным значениям константы равновесия можно рассчитать давление насыщенных паров газообразных компонентов — H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , O_2 и др.

3. ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ «СОСТАВ-СВОЙСТВО»

Учение о фазовых равновесиях — один из разделов классической термодинамики, в котором изучаются условия равновесного сосуществования веществ в различных агрегатных состояниях. Данные о термодинамических свойствах равновесных фаз и их геометрической интерпретации в виде диаграммы состояния представляют собой научный фундамент, опираясь на который можно осуществить разработку технологий многих силикатных материалов.

3.1. Понятие о системе и параметрах системы

Системой называется выделяемое из окружающей среды материальное тело (или их совокупность), ограниченное поверхностью (физической или воображаемой), с которой оно взаимодействует путем обмена энергией или веществом.

В зависимости от характера взаимодействия с определенной средой различают системы:

- изолированные;
- закрытые;
- открытые.

Изолированные системы не обмениваются с окружающими системами ни энергией, ни веществом и, следовательно, имеют постоянный объем. К закрытым системам относят системы, не обменивающиеся веществом, но обменивающиеся энергией (теплотой, работой).

Различают такие системы:

- *гомогенные* — не имеющие внутри себя поверхностей раздела, различающихся по свойствам;

- *гетерогенные* — содержащие указанные поверхности раздела;
- *конденсированные* — состоящие только из твердых или жидких веществ.

Значение свойств, характеризующих состояние системы, называют ее параметрами состояния. К ним относят:

- температуру — T ;
- давление — P ;
- концентрацию — C ;
- объем или плотность — V, ρ ;
- электрический потенциал, магнитное поле, поверхностное натяжение и др.

Различают внешние параметры (температуру, давление), которые воздействуют на систему извне, и внутренние (концентрация, удельный объем), присущие внутренним частям системы.

Параметры подразделяются на:

- *экстенсивные* (объем, масса, внутренняя энергия Гиббса), значения которых пропорциональны массе и аддитивны по свойствам;
- *интенсивные* (температура, давление, концентрация и др.), не зависят от массы, а определяются только состоянием системы и не являются аддитивными.

Параметры системы взаимосвязаны, поэтому для однозначной характеристики можно выбрать некоторое минимально возможное число параметров, называемых *независимыми*.

В качестве независимых выбирают такие параметры, которые поддаются непосредственному измерению: температура, давление, концентрация. Аналитическое состояние системы выражается в виде *уравнений состояния*, связывающих между собой независимые параметры находящейся в равновесии системы. Для большинства реальных систем явный вид уравнений состояния неизвестен. В связи с этим для термодинамического описания системы пользуются так называемыми *функциями состояния*, которые могут быть однозначно определены через параметры состояния. Энергия Гиббса для закрытых систем является функцией, независимые параметры — T — температура и P — давление:

$$G = H - TS = U - TS + pV,$$

где H — энтальпия; S — энтропия; U — внутренняя энергия; pV — работа расширения.

Фаза. Фазой называется часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела и характеризующаяся во всех своих точках одинаковым составом и свойствами. Отметим следующие особенности фазы как части гетерогенной термодинамической системы:

1. Фаза находится в термодинамическом равновесии. Применение термина «фаза» к метастабильным соединениям неправильно. «Стеклофаза» — неправильный термин.

2. Каждая фаза обладает определенными индивидуальными свойствами, и, следовательно, между фазами должна существовать *межфазная граница* — поверхность раздела, переход через которую от одной фазы к другой сопровождается резким скачкообразным изменением свойств.

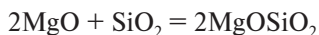
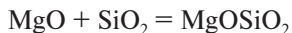
3. Понятие фазы применимо только к макроскопическим объектам, для которых свойства вещества в объеме являются определяющими по сравнению с поверхностными. В коллоидах при высокой дисперсности твердое вещество не может выступать в качестве самостоятельной фазы — это уже мицелла.

Независимые компоненты. Простые или сложные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии, называются независимыми компонентами системы. В зависимости от числа независимых компонентов системы делятся на однокомпонентные, двух-, трех-, четырех- и т. д. компонентные. В общем случае число независимых компонентов K определяют по формуле

$$K = K_0 - n,$$

где K_0 — общее число соединений, существующих в системе; n — число независимых уравнений, с помощью которых можно связать концентрации веществ, составляющих фазы системы.

Пример: Система состоит из четырех индивидуальных химических соединений — MgO , SiO_2 , MgOSiO_2 , 2MgOSiO_2 . В этой системе возможны две независимые химические реакции:



В этом случае $K_0 = 4$, $n = 2$, тогда $K = 4 - 2 = 2$, т. е. система двухкомпонентная — состоит из SiO_2 и MgO , концентрации которых не зависят от содержания друг друга.

Степени свободы. Термодинамическими степенями свободы f называются независимые параметры системы, находящиеся в равновесии, изменение которых в определенных пределах не вызывает нарушения фазового равновесия, т. е. не приводит к изменению природы и числа существующих фаз. Числом степеней свободы равновесной системы характеризуется ее вариантность.

Если $f = 0$, то система инвариантная (нонвариантная);

$f = 1$ — моновариантная;

$f = 2$ — дивариантная и т. д. В нонвариантном состоянии система не имеет степеней свободы, т. е. все параметры фиксированы и ни один из них не может измениться, не нарушив равновесия.

Правило фаз Гиббса. Если обозначим, что f — число степеней свободы, K — число компонентов, Φ — число фаз, m — число внешних факторов — параметров, то

$$f = K + m - \Phi.$$

Это выражение описывает правило фаз Гиббса. Число степеней свободы равновесной системы равно числу независимых компонентов плюс число внешних параметров, влияющих на состояние системы, минус число фаз в системе.

Если в качестве таких параметров выступают давление и температура, то $m = 2$, тогда

$$f = K + 2 - \Phi.$$

В конденсированных системах, обладающих весьма незначительной упругостью пара, в качестве внешнего параметра выступает только температура, в этом случае

$$f = K + 1 - \Phi.$$

Пример: Диаграмма состояния воды (см. рис. 26); число степеней свободы $f = K + 2 - \Phi$, в системе $K = 1$ (H_2O), $m = 2$ (давление и температура).

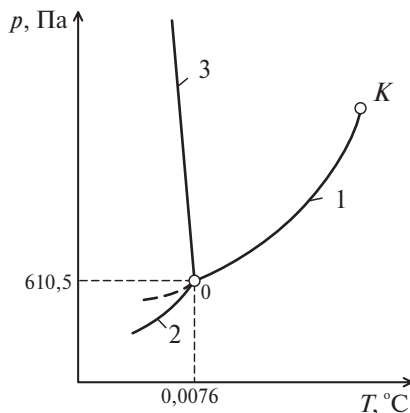


Рис. 26. Диаграмма равновесного состояния воды:

1 — вода — пар; 2 — лед — пар; 3 — лед — вода

В области льда $\Phi = 1$ и $f = 1 + 2 - 1 = 2$. В системе можно менять давление p и температуру T без изменения фазового равновесия.

На линии 1: $K = 1$, $m = 2$, $\Phi = 2$ (вода+пар), то $f = 1 + 2 - 2 = 1$. В системе произвольно можно менять только один параметр состояния (T или p), т. к. они связаны между собой функциональной зависимостью.

В точке 0, $K = 1$, $m = 2$, $\Phi = 3$ (вода, лед, пар), $f = 1 + 2 - 3 = 0$. Вариантов изменения состояния системы нет — нет степеней свободы, следовательно, это невариантная система.

3.2. Общие сведения о диаграммах состояния

Диаграмма состояния (диаграмма равновесия, фазовая диаграмма) — графическое изображение соотношений между параметрами состояния физико-химической системы.

Особое значение имеют диаграммы «состав-свойство», строящиеся в координатах «концентрация компонента — температура фазовых превращений». Особенности диаграммы состояния заключаются

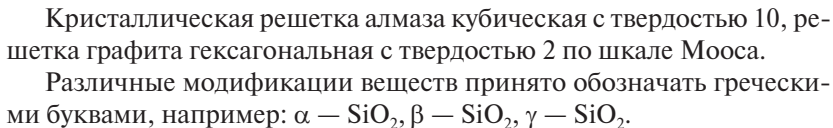
в том, что любая точка на диаграмме имеет строгий физико-химический смысл, т. к. характеризует определенные состояния вещества. Диаграммы состояния имеют исключительно важные значения для многих отраслей промышленности: строительных материалов, металлургии, химии. Эти диаграммы позволяют решать целый ряд сложных и важных практических и теоретических задач, связанных с получением новых материалов и различным сочетанием свойств. Имея разработанную диаграмму состояния системы, можно без проведения сложных экспериментальных исследований ответить практически на все вопросы, касающиеся состава и поведения материала в этой системе при изменении условий их существования (T , p , c и т. д.).

Наиболее важные значения в производстве строительных материалов имеют следующие диаграммы состояния:

- однокомпонентные — SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , CaO , FeO ;
- двухкомпонентные — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, CaO--SiO_2 , $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$, FeO--SiO_2 , $\text{FeO--Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{CaO--H}_2\text{O}$;
- трехкомпонентные — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ и др.

3.3. Однокомпонентные системы

Строение однокомпонентных систем в общем виде приведено на рис. 27. По координатным осям отложены значения упругости пара и температуры ($m = 2$). Система однокомпонентная и $K = 1$, тогда число степеней свободы $f = K + m - \Phi = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi$. Сплошные линии на диаграмме разделяют область существования двух фаз. Точки этих линий соответствуют моновариантному состоянию системы. Пунктиром показаны линии метастабильного состояния (фаза T_2 в T_1 — линия BG , фаза T_1 в T_2 — линия BH). Упругость пара над метастабильной формой (кривая GB) всегда больше, чем над стабильной (кривая AB). Тройные точки B и C — это сосуществование трех фаз, тогда число степеней свободы $f = 3 - \Phi = 0$. Линия BE определяет температуру и упругость пара, при изменении которых происходят полиморфные превращения фаз $T_1 \Leftrightarrow T_2$.


$$C_{\text{алмаз}} \rightleftharpoons C_{\text{графит}}.$$


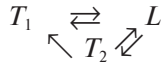
Обратимые превращения одной модификации в другую, осуществляемые при постоянном давлении и определенной температуре перехода, при которой эти модификации находятся в равновесии, т. е. одинаково устойчивы, называются *энантиотропными*.

70

$$T_1 \Leftrightarrow T_2 \Leftrightarrow L,$$

где L — жидкая фаза, расплав.

При низких температурах устойчива одна модификация, при высоких — другая. Превращения одной модификации в другую, при которой обратный переход невозможен, называется *монотропным* превращением в одном направлении. Взаимные отношения двух твердых фаз и расплава при этом выражаются как



Неустойчивая модификация T_2 стремится перейти в T_1 , а обратное превращение невозможно. Вещества монотропного превращения не могут находиться в равновесии друг с другом. Переход T_1 в T_2 возможен только через расплав.

Угол наклона линий упругости пара BE и CF к оси температур зависит от характера изменения удельного объема и, следовательно, плотности при фазовых превращениях. Тангенс угла наклона этих линий к оси температур равен dP/dT . В соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$dP / dT = Q / T(V_2 - V_1),$$

где Q — теплота превращения; $V_2 - V_1$ — изменение объема твердой фазы.

При положительном тепловом эффекте фазового перехода Q (теплота поглощается), если $V_2 < V_1$, т. е. когда удельный объем V_2 высокотемпературной фазы меньше, а плотность больше плотности низкотемпературной фазы: $dP/dT < 0$, то угол наклона тупой (линия BE).

При $V_2 > V_1$, когда плотность высокотемпературной фазы меньше, чем плотность низкотемпературной, то $dP/dT > 0$, т. е. угол наклона острый (линия CF).

Отсюда следует, что если высокотемпературная фаза имеет большую плотность, то с повышением давления температура фазового пе-

рехода падает, т. е. увеличение давления ускоряет фазовые превращения. Характерным подтверждением этого правила является переход «лед \Leftrightarrow вода» (см. рис. 46).

Чаще высокотемпературная фаза имеет меньшую плотность, тогда с повышением давления температура фазового перехода возрастает, т. е. увеличение давления затрудняет фазовые превращения. Так ведут себя силикаты.

Фазовые превращения разделяют на два типа. Превращения 1-го рода — когда происходят скачкообразные изменения внутренней энергии, концентрации и плотности вещества (плавление, испарение, возгонка, диссоциация, полиморфное превращение). Эти превращения всегда сопровождаются либо поглощением, либо выделением теплоты перехода.

Превращения 2-го рода — когда внутренняя энергия и плотность вещества не изменяются при скачкообразном изменении теплоемкости, спекаемости. Фазовые превращения второго рода имеют место в металлах, полупроводниках:

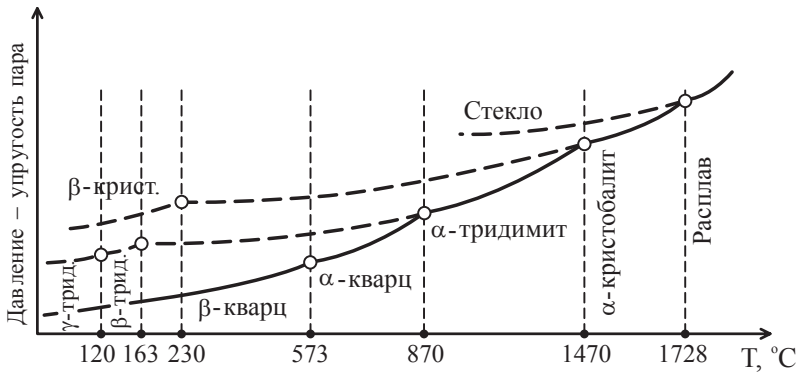
ферромагнетик \Leftrightarrow парамагнетик;
полупроводник \Leftrightarrow сверхпроводник.

3.3.1. Диаграмма состояния SiO_2

Кремнезем в свободном виде и в виде разнообразных соединений является важнейшей составной частью многочисленных природных силикатов и технических продуктов.

Система SiO_2 является однокомпонентной со сложными полиморфными превращениями. Диаграмма состояния SiO_2 построена К. Феннером (см. рис. 28). Схема превращений SiO_2 приведена ниже:

870 °C	1470 °C	1728 °C
α-кварц \Leftrightarrow α-тридимит \Leftrightarrow α-кристобалит \Leftrightarrow расплав		
↑↓573 °C	↑↓163 °C	↑↓230 °C ↑↓быстрое охлаждение
β-кварц	β-тридимит	β-кристобалит кварцевое стекло
	↑↓120 °C	
	γ-тридимит	

Рис. 28. Диаграмма состояния системы SiO₂

Как видно из диаграммы состояния и схемы превращений, SiO₂ образует три главные модификации: кварц, тридимит и кристобалит, каждая из которых имеет свои α, β и γ модификации.

При обычных температурах в устойчивом состоянии находится лишь β-кварц; γ-тридимит и β-кристобалит — неустойчивы, хотя могут существовать неопределенно долго.

Превращения кремнезема можно разделить на две группы:

I группа — быстрые превращения какой-либо главной формы, отмеченные вертикальными линиями в схеме превращений. Эти превращения связаны с незначительной перестройкой кристаллической решетки.

II группа — медленные превращения (сутки, недели) между главными формами вследствие глубокой перестройки кристаллической решетки. Эти превращения на схеме обозначены горизонтальными линиями.

При 1728 °C происходит плавление α-кристобалита, но расплав вплоть до 2000 °C остается вязким, при переохлаждении он превращается в кварцевое стекло. Кварцевое стекло является неустойчивой формой, которая может сохраняться бесконечно долго. Раскристаллизация кварцевого стекла интенсивно протекает при температурах выше 1000 °C.

Химическая связь в SiO₂ описана ранее в главе I, расстояние связей Si-O в тетраэдре [SiO₄]⁴⁻ и валентные углы связей Si-O-Si приведены в табл. 10.

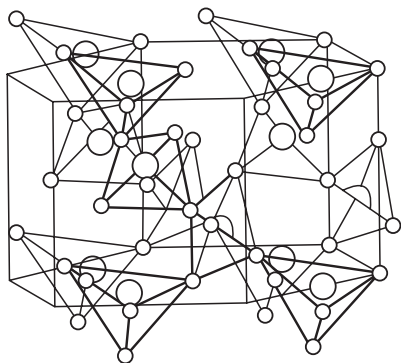


Рис. 29. Схема структуры β-кварца по Брэггу и Джиббсу

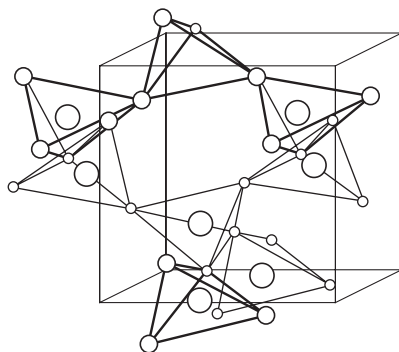


Рис. 30. Схема структуры α-кристобалита

Примеры сочленения тетраэдров разных модификаций кремнезема приведены на рис. 29, 30. При нагревании превращения кварца из одной кристаллической модификации в другую сопровождаются значительными объемными изменениями (рис. 31):

573 °С β-кварц ⇌ α-кварц, $ab = 0,32\%$;

117 °С γ-тридимит ⇌ β-тридимит, $cd = 0,1\%$;

163 °С β-тридимит ⇌ α-тридимит, $ef = 0,16\%$;

150–275 °С β-кристобалит ⇌ α-кристобалит, $gh = 1,05\%$.

Наиболее опасным является превращение β-кварц ⇌ α-кварц при 573 °С. Эти превращения имеют место при обжиге керамики, синтезе силикатных материалов.

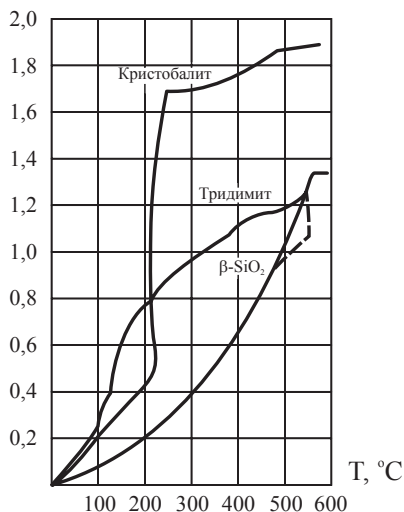


Рис. 31. Расширение при нагревании неориентированных кварца, тридимита и кристобалита и линейные эффекты быстрых полиморфных превращений

В природе известны следующие разновидности β -кварца.

Горный хрусталь — наиболее чистый материал. Применяется в оптике, варке прозрачного кварцевого стекла, в приборах ультрафиолетового облучения как пьезоэлектрик.

Жильный кварц — применяют в производстве керамики, динасовых огнеупоров, варке стекла.

Кварцевые пески — продукты размельчения жильного кварца и других горных пород. Применяют в керамике, варке стекла, в производстве цемента, строительных растворов и бетонов.

Известны ювелирные камни из кварца: аметист, дымчатый кварц, морион, цитрин, халцедон, агат, яшма и др.

3.4. Двухкомпонентные системы

Общая (буквенная) диаграмма состояния двухкомпонентной системы приведена на рис. 32.

Все поле диаграммы разделено на ряд областей, соответствующих равновесному существованию определенных фаз, обозначенных в каждом поле. Координатные оси диаграммы — концентрация компонентов А и В от 0 до 100 % каждого и температуры, где t_a и t_b — температуры плавления чистых компонентов. Параметр давления (упругость пара) принят за постоянную величину, тогда $m = 1$, число компонентов $K = 2$ и число степеней свободы в системе

$$f = K + m - \Phi = 3 - \Phi.$$

Вертикальные линии соответствуют составам с одинаковым содержанием компонентов, горизонтальные линии соответствуют изотермам, веществам, имеющим одну и ту же температуру. Бинарные химические соединения обозначены точками на координате составов A_1B_1 , A_2B_2 , A_3B_3 , A_4B_4 . Различают три типа химических соединений:

- плавящиеся без разложения (конгруэнтно) — A_2B_2 , A_4B_4 ;
- плавящиеся с разложением (инконгруэнтно) — A_3B_3 ;
- разлагающиеся в твердом состоянии при изменении температуры — A_1B_1 .

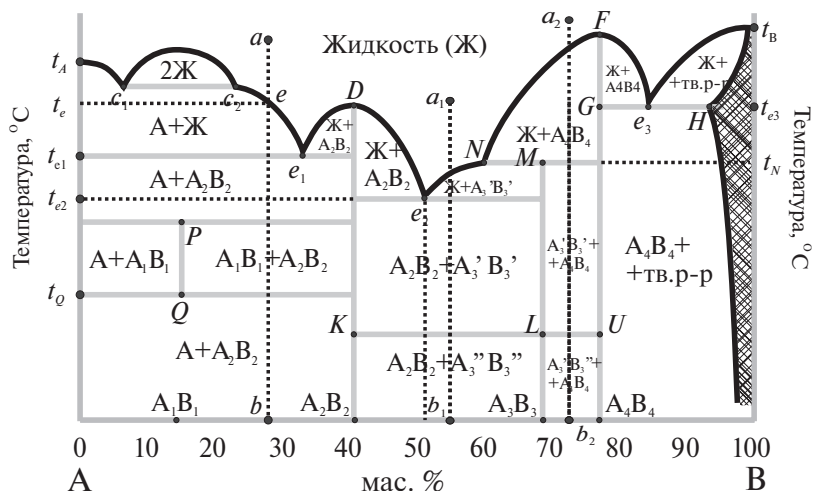


Рис. 32. Основные элементы строения двухкомпонентной системы

Плавление без разложения означает, что при плавлении кристаллохимического соединения определенного состава образуется только жидкость (расплав) того же состава.

Плавление с разложением — образуется жидкость, и выделяются кристаллы другого соединения, при этом составы, как жидкости, так и образующегося соединения, отличаются от состава исходного соединения.

При высоких температурах диаграмму состояния ограничивают линии ликвидуса.

Линии ликвидуса (от t_A к t_B) показывают состав жидкой фазы, насыщенной при соответствующей температуре по отношению к одной твердой кристаллической фазе, т. е. существующей с ней в равновесии ($C_3L = A + Ж$; $fL_3 = A_4B_4 + Ж$ и т. д.). Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении или температуру конца плавления твердого вещества при его нагревании. Число степеней свободы на линии ликвидуса при $\Phi = 2$ ($Ж + Т$), $f = 3 - \Phi = 1$.

Под линиями ликвидуса расположены линии солидуса.

Линии *солидуса* ($t_e, e_1 e_2, m, gh, ht_b$), точки которого показывают состав твердой фазы или насыщенного твердого раствора, находящегося в равновесии с жидкой фазой (состав которой показывают точки кривой ликвидуса), а также температуру начала плавления твердой фазы при ее нагревании или конца кристаллизации при охлаждении расплава. Салидус может быть представлен ломаной линией (например fge_3ht_b). Поскольку на линии солидуса также существуют две фазы (Т+Ж), $f=1$, то можно говорить о моновариантном состоянии системы. Однофазные области диаграммы ($\Phi = 1$) имеют две степени свободы $f = 3 - \Phi = 2$, т. е. диварианты.

В системе существуют *три точки эвтектики* (e_1, e_2, e_3) и *одна точка перитектики* (n). В точках эвтектик в равновесии находятся три фазы (одна — жидкость и две — твердые). Температура плавления эвтектического состава всегда ниже, чем у твердых фаз. Число степеней свободы в эвтектической точке при $\Phi = 3, f = 3 - \Phi = 0$ — инвариантное (нонвариантное) состояние. Это означает, что система из точки эвтектики не может перейти в другое состояние, т. е. не может изменить свои параметры — температуру и концентрацию, пока не исчезнет хотя бы одна фаза. В точке эвтектики происходит только физический процесс кристаллизации при охлаждении или плавлении, при нагревании. Эти процессы в точке эвтектики начинаются и заканчиваются.

Точку (n) пересечения кривой ликвидуса nf с изотермой t_n инконгруэнтного плавления химического соединения A_3B_3 , плавящегося с разложением, называют точкой *перитектики*. В этой точке (n) в равновесном состоянии также три фазы — жидкая в точке (n) и две твердых (A_3B_3 и A_4B_4). В отличие от эвтектики, точка перитектики является точкой химической реакции, и в зависимости от исходного состава кристаллизация в этой точке может закончиться (жидкая фаза исчезнет) или продолжиться дальше (исчезнет одна твердая фаза) до точки эвтектики. Различие между точками эвтектики и перитектики заключается также в том, что первые всегда лежат ниже температур кристаллизации (или плавления) чистых компонентов, а вторые — между указанными температурами.

Эвтектоидная точка (e_3) возникает в системе с ограниченными рядом твердых растворов. Пунктирной штриховкой на диаграмме обозначена область существования ограниченных твердых растворов соединений A_4B_4 — В.

Изотерма (*kli*) называется изотермой полиморфных превращений и разделяет область существования соединения A_3B_3 в виде модификаций $A_3'B_3'$ и $A_3''B_3''$.

Ликвация имеет место, если однородная жидкость (расплав) разделяется на две несмешивающиеся жидкости. На кривой ликвидуса появляется линия ликвации ($c_1 c_2 c_3$).

3.4.1. Построение диаграмм состояния

Построение диаграмм равновесного состояния базируется на исследовании количества и качества фаз при изменении температуры. Существует два метода: динамический (метод кривых нагревания/охлаждения) и статический (метод закалки).

Особенность динамического метода заключается в получении кривых нагревания/охлаждения для чистых компонентов системы и их смесей в координатах «температура–время» при постоянной скорости изменения температуры. В результате нагревания/охлаждения в системе проходят различные физико-химические процессы, такие как полиморфные превращения, химические реакции, кристаллизация и плавление, разложение соединений системы. Эти процессы сопровождаются тепловыми эффектами, которые фиксируются экспериментальным оборудованием.

Построение диаграммы равновесия двухкомпонентной системы А-В основано на анализе кривых охлаждения (см. рис. 33).

Первоначально берут два чистых компонента А и В и их смеси в различном соотношении. Затем все исходные пробы нагревают до полного плавления и выдерживают их для получения расплавленного гомогенного состояния. После этого полученные расплавы охлаждаются с постоянной скоростью, при этом ведется непрерывное наблюдение и фиксирование температуры смеси в зависимости от времени.

Рассмотрим точку, соответствующую 100 % содержанию компонента (кривые А или В). Видно, что на этих кривых охлаждения образуется горизонтальная площадка при температуре, соответствующей температуре кристаллизации этих компонентов. Число степеней свободы будет равно 0, что означает невозможность изменения тем-

ператеры системы пока не изменится количество фаз (в равновесии находятся компонент в виде расплава и его кристаллические новообразования). Если дальше охлаждать систему, после завершения кристаллизации, т. е. после исчезновения жидкой фазы (расплава), в равновесии находится только одна фаза — кристаллическая, и поэтому температура системы будет понижаться.

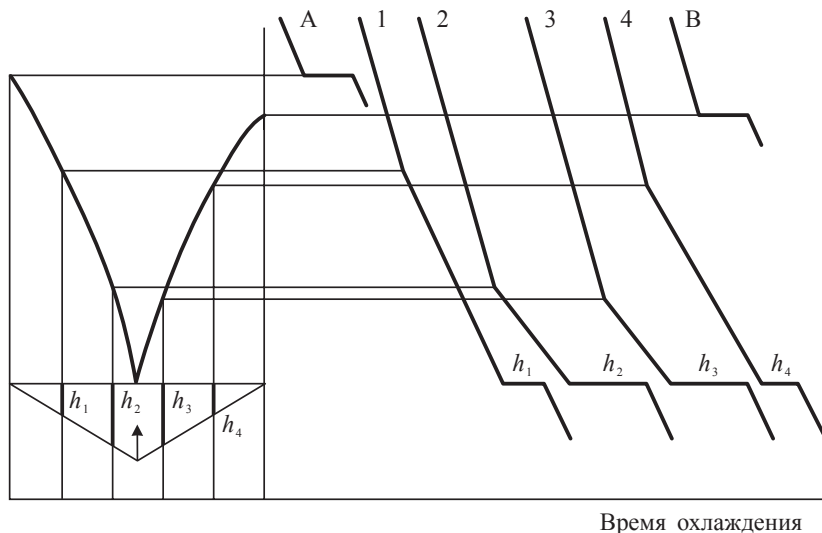


Рис. 33. Построение диаграмм состояния динамическим методом [6]

При построении диаграммы на вертикали наносят соответственные точки t_A и t_B , соответствующие 100 % содержанию компонентов А и В и их температуре кристаллизации.

Рассмотрим состав из смеси компонентов (например, состав 2, где А = 60 %, В = 40 %). При определенной температуре жидкая фаза (расплав) становится перенасыщенной по отношению к одному из компонентов. Начинается процесс его кристаллизации (у состава 2 это компонент А). Поскольку кристаллизация относится к экзотермическим реакциям, то выделяющееся тепло снижает скорость охлаждения смеси и на кривой охлаждения появляется точка перегиба прямой, угол наклона прямой меняется. Точку перегиба наносят на вертикаль этой

смеси. Аналогично проецируются все остальные точки смесей, находящиеся на кривой ликвидуса диаграммы.

При изучении кривых охлаждения всех смесей можно выделить появление площадок кристаллизации при температуре эвтектики. Длина горизонтальных площадок зависит от исходного состава системы, и она максимальна для эвтектического состава. Зная длину площадок, которая откладывается на вертикалях, соответствующих заданным составам смесей (h_1, h_2, h_3, h_4) перпендикулярно линии эвтектики, строится треугольник Таммана для определения точного положения точек диаграммы. Затем через концы отложенных площадок проводят прямые и напротив точки их пересечения находят точку эвтектики. Также, анализируя кривые охлаждения, наносят на диаграмму состояния линии полиморфных превращений, химические соединения, точки эвтектики и перитектики и т. д.

Силикатные системы отличаются малой скоростью установления равновесного состояния, поэтому динамический метод может приводить не всегда к корректному результату. Для таких систем можно использовать статический метод.

Он заключается в нагревании гомогенной смеси компонентов до заданной температуры, выдержки при этой температуре в течение длительного времени и затем ее резком охлаждении. После этого определяют химический состав и количество образовавшихся фаз в каждой смеси. Эту процедуру необходимо повторять много раз для каждой смеси, изменяя температуру выдержки. Далее по полученным данным строят диаграмму состояния изучаемой системы.

Статистический метод является высокоточным, но более трудоемким, по сравнению с динамическим.

3.4.2. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Согласно диаграмме состояния по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову (см. рис. 34), в системе образуется одно соединение $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ — муллит. Он плавится конгруэнтно при 1910°C и образует две эвтектики: одну с SiO_2 при 1585°C и вторую с Al_2O_3 при 1850°C , соответствующую содержанию 79 % Al_2O_3 и 21 % SiO_2 . Область твердых растворов муллита с корундом простирается от состава муллита (3:2) до предельного содержания (2:1).

Система Al_2O_3 - SiO_2 имеет большое практическое значение для производства тонкой керамики и шамотных огнеупоров.

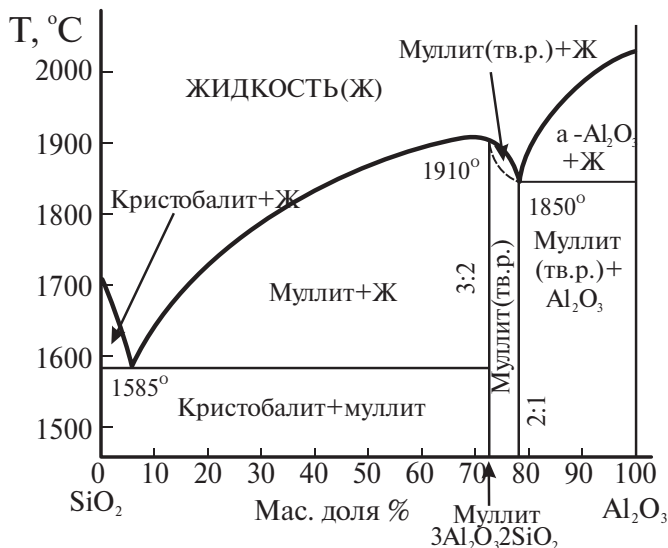


Рис. 34. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - SiO_2 по Н.А. Торопову и Ф.Я. Галахову

3.4.3. Диаграмма состояния системы CaO-SiO_2

Общий вид диаграммы состояния CaO-SiO_2 приведен на рис. 35. В системе существуют четыре химических соединения: метасиликат кальция — CaOSiO_2 (CS), трехкальциевый дисиликат — $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2), двухкальциевый силикат — 2CaOSiO_2 (C_2S) и трехкальциевый силикат 3CaOSiO_2 (C_3S).

CaSiO_2 — метасиликат кальция плавится при температуре 1544°C без разложения (конгруэнтно). Существует в виде трех модификаций: bCaOSiO_2 — волластонит — низкотемпературная модификация, которая при 1125°C переходит в a-CaOSiO_2 — псевдоволластонит, который в свою очередь может быть в виде метастабильных модификаций

(параволластонит) $\text{CaSiO}_3 + 63\% \text{SiO}_2$, — образует эвтектику с температурой плавления 1435°C .

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — ранкинит плавится инконгруэнтно при 1464°C , разлагаясь на $\text{C}_2\text{S} + \text{Ж}$, образует с CS эвтектику с температурой плавления 1455°C .

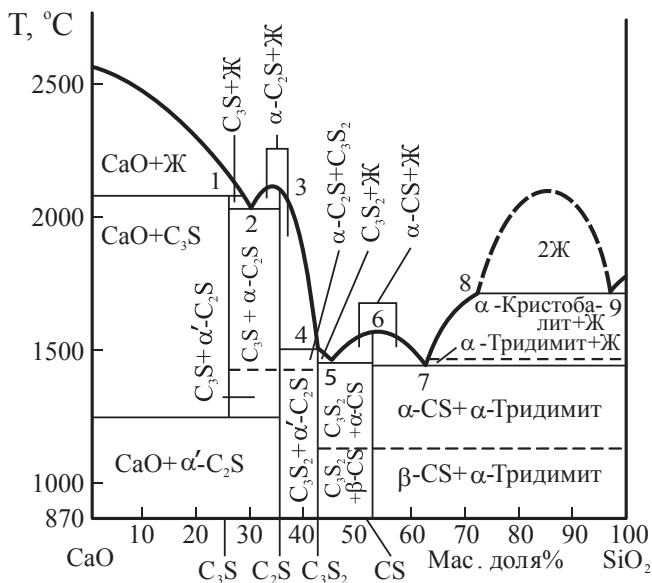
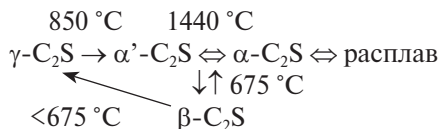


Рис. 35. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$

2CaOSiO_2 — ортосиликат кальция плавится конгруэнтно при 2130°C , обладает сложным полиморфизмом и модификациями (по Бредигу):



Образующийся из расплава $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ при охлаждении переходит в $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ с переходом его в $\beta\text{-C}_2\text{S}$, а не $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Низкотемпературные мо-

дификации γ - C_2S образуются из β - C_2S . Структура C_2S образована изолированными тетраэдрами $[SiO]^{4-}$ в поле Ca^{2+} . Модификация β - C_2S является гидравлически активным веществом, способным взаимодействовать с водой и твердеть, но неустойчивым и способным переходить в γ - C_2S , что сопровождается саморассыпанием в порошок. Модификация γ - C_2S гидравлическими свойствами не обладает. Для стабилизации β - C_2S вводят добавки B_2O_3 , P_2O_5 и др. Двухкальциевый силикат, присутствующий в портландцементном клинкере в виде β , α и α' -форм, называется белитом.

$3CaOSiO_2$ — трехкальциевый силикат имеет ограниченную область устойчивости, возникает в результате реакции в твердом состоянии между $CaO + 2CaOSiO_2$ при температуре $1250^\circ C$, плавится инконгруэнтно при $2070^\circ C$, разлагаясь на $CaO + Ж$. Ниже $1250^\circ C$ C_3S находится в метастабильном состоянии и имеет ряд полиморфных превращений, с C_2S образует эвтектики при температурах $2050^\circ C$.

Часть системы в виде расплавов, примыкающих к SiO_2 , характеризуется наличием значительной области ликвации (от 0,6 до 28 % CaO) с верхней точкой $\sim 2100^\circ C$.

C_3S в виде твердого раствора, имеющего более сложный состав, чем чистый трехкальциевый силикат в портландцементном клинкере, называют алитом. При обычных температурах алит находится в неустойчивом переходном состоянии и обладает высокой гидравлической активностью вследствие дефектности кристаллической структуры.

3.4.4. Диаграмма состояния системы $CaO-Al_2O_3$

В зависимости от соотношения компонентов образуются соединения $3CaOAl_2O_3$ (C_3A), $12CaO7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), $CaOAl_2O_3$ (CA), $CaO2Al_2O_3$ (CA_2) и $CaO6Al_2O_3$ (CA_6) (см. рис. 36).

$3CaOAl_2O_3$ — трехкальциевый алюминат плавится инконгруэнтно с разложением на $CaO + Ж$ при $1535^\circ C$, является важнейшим минералом портландцемента.

$12CaO7Al_2O_3$ — имеет две модификации. Стабильный α - $C_{12}A_7$ имеет кубическую симметрию, плотность $2,7 \text{ г/см}^3$, твердость 5, кристаллизуется (плавится) при $1455^\circ C$. Плавится $C_{12}A_7$ конгруэнтно. Решетка способна включать ионы F^- , Cl^- , OH^- .

CaOAl_2O_3 — однокальциевый алюминат, имеет моноклинную сингонию, структура состоит из тетраэдров алюминия и атомов кальция, нерегулярно координированных с шестью или семью атомами кислорода, обладает высокой гидратационной активностью.

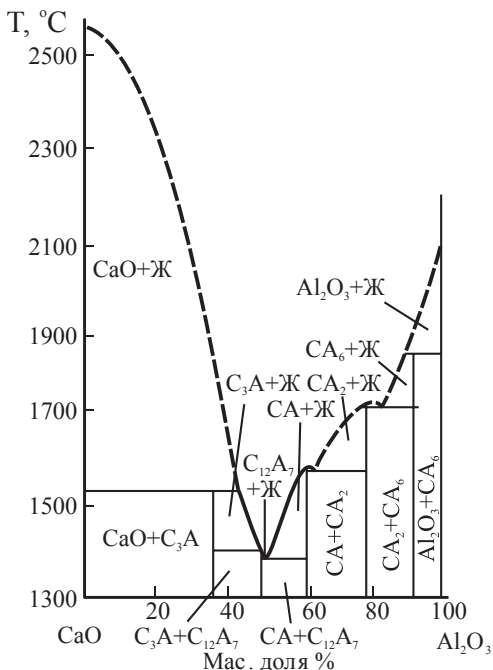


Рис. 36. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{CaO}2\text{Al}_2\text{O}_3$ — диалюминат кальция моноклинной сингонию, структура состоит из тетраэдров алюминия. Атомы кальция неправильно координированы с кислородом. CA_2 гидратируется медленно, реакция ускоряется с увеличением температуры.

$\text{CaO}6\text{Al}_2\text{O}_3$ — гексаалюминат кальция, имеет гексагональную симметрию, инертный минерал, при взаимодействии с водой не гидратируется, поэтому его наличие в цементе снижает прочность камня.

Минералы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ играют важную роль в получении портландцемента и многих видов глиноземистых цементов.

3.5. Трехкомпонентные системы [6]

Общий вид диаграммы трехкомпонентной системы приведен на рис. 37. Диаграмма представляет пространственную фигуру, у которой концентрации компонентов откладываются на сторонах равно-стороннего треугольника, а температура — на перпендикулярах, проведенных к плоскости треугольника концентраций.

По правилу Гиббса максимально возможная величина числа степеней свободы $f = 3$. В качестве независимых параметров выступают температура и концентрации первого C_1 и второго C_2 компонентов. Концентрация третьего компонента зависит от первых двух: $C_3 = (100 - C_1 - C_2)$, поскольку в любой точке треугольника сумма трех компонентов равна 100 %.

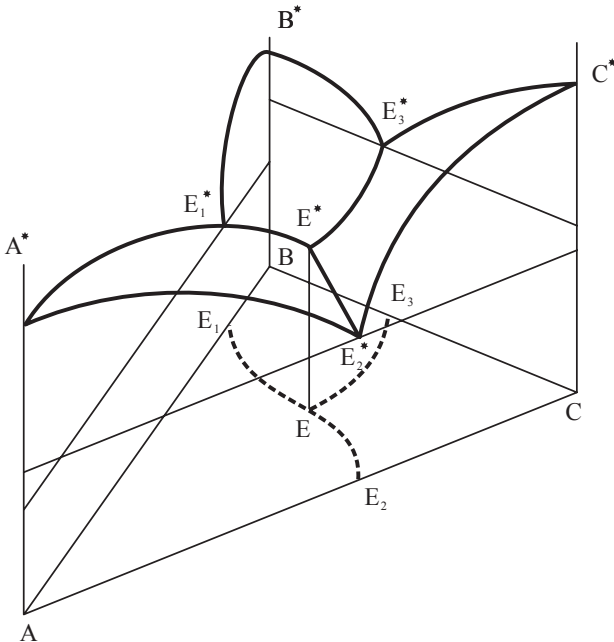


Рис. 37. Пространственная диаграмма трехкомпонентной системы [6]

На рис. 37 видно, что диаграмма трехкомпонентной системы представляет собой призму, грани которой образованы соответствующими двухкомпонентными диаграммами. На ней появляются поверхности ликвидуса, например: $A^* - E_1^* - E^* - E_2^* - A^*$, $C^* - E_2^* - E^* - E_3^* - C^*$, $B^* - E_1^* - E^* - E_3^* - B^*$, при пересечении которых образуются пограничные кривые $E_1^* - E^*$, $E_2^* - E^*$, $E_3^* - E^*$, сходящиеся в точке тройной эвтектики E^* . Поверхность ликвидуса характеризуется теми же свойствами, что и кривая ликвидуса: показывает температуру начала кристаллизации (конца плавления) любого состава системы; состав насыщенной жидкой фазы находится в равновесии с твердой фазой при данной температуре.

Для облегчения анализа трехкомпонентных систем используют проекционные диаграммы (рис. 38), которые образуются при проецировании на плоскость треугольника концентраций всех элементов пространственной диаграммы. Температура на диаграмме показывается в этом случае изотермами, получаемыми пересечением пространственной диаграммы плоскостями, параллельными треугольнику концентраций при фиксированном значении температуры. Часто изотермы на проекционной диаграмме не показываются вообще, чтобы не усложнять изображение [6].

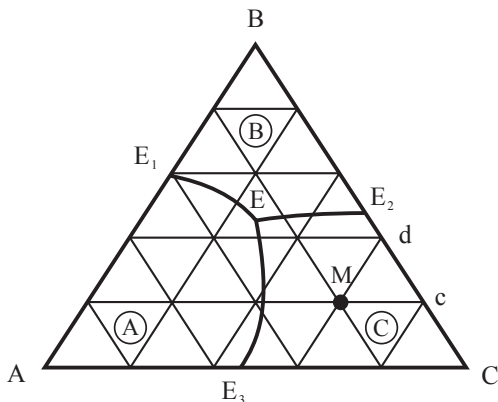


Рис. 38. Проекционная диаграмма трехкомпонентной системы

Пограничные линии разделяют треугольник концентраций на поля первичной кристаллизации соединений, существующих в данной системе. Например, поле $E_1BE_2EE_1$ — поле первичной кристаллизации компонента В; AE_1EE_3A — компонента А и CE_3EE_2C — компонента С [6].

Состав кристаллов в поле первичной их кристаллизации отмечается кружком. Точки составов двойных соединений находятся на сторонах треугольника, точки составов тройных химических соединений — внутри его. Точки составов химических соединений или компонентов системы, имеющие смежные поля первичной кристаллизации, соединяются тонкими прямыми линиями, носящими название соединительных прямых. Соединительные прямые разбивают всю диаграмму на отдельные элементарные треугольники, каждый из которых может рассматриваться как отдельная диаграмма трехкомпонентной системы [6].

Вершина проекционного треугольника соответствует 100 % содержанию компонента, название которого находится у данного угла. Если точка состава находится на стороне треугольника, то ее количественный состав определяется как для двухкомпонентной системы, например, точка E_1 соответствует составу: 60 % компонента В и 40 % компонента А. Если точка исходного состава находится внутри треугольника, то ее состав можно определить следующим образом.

Через точку (точка М на рис. 38) проводятся прямые, параллельные сторонам проекционной диаграммы. Прямые пересекают каждую сторону проекционной диаграммы на три отрезка, каждый из которых определяет количественное содержание одного из компонентов.

Например, для стороны СВ отрезок Cc определяет количество компонента В в точке М, отрезок cd — количество компонента А и отрезок dB — количество компонента С. В общем случае необходимо помнить, что средний отрезок определяет количество компонента противоположного угла диаграммы, а отрезки, примыкающие к углам диаграммы, определяют количество компонентов, принадлежащих данной стороне в обратной пропорции [6].

Это правило также работает и в том случае, когда рассматриваемая диаграмма не является равносторонним треугольником. При этом длину стороны, на которой проводятся определения, следует принять за 100 %, рассчитав затем процентное содержание каждого компонента.

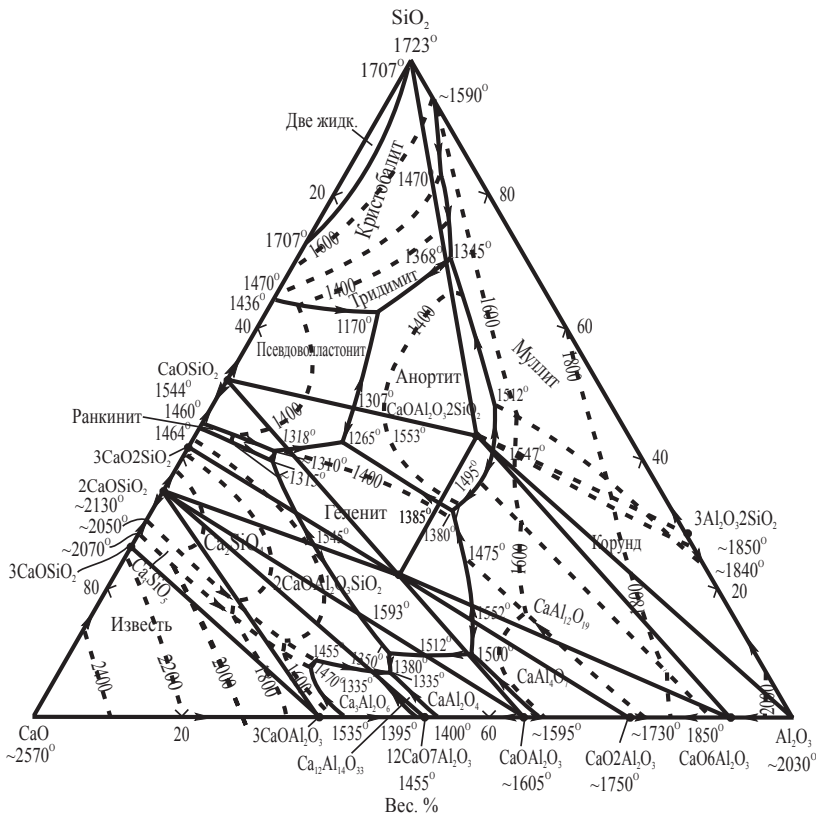


Рис. 39. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

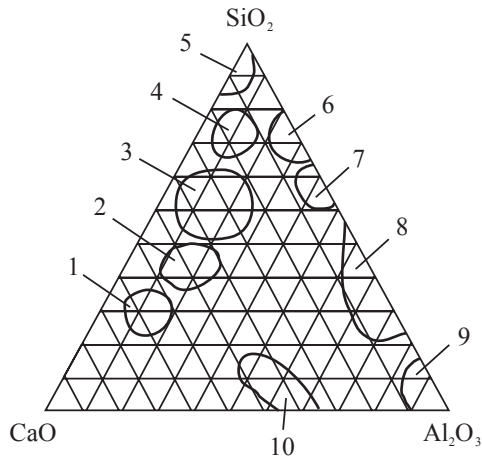


Рис. 40. Области составов технических продуктов
в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

- 1 — портландцемент; 2 — основные шлаки; 3 — основные шлаки; 4 — стекло; 5 — динасовые огнеупоры; 6 — фарфор; 7 — шамотные огнеупоры; 8 — муллитовые огнеупоры; 9 — корунд; 10 — глиноземистый цемент

4. МАТЕРИАЛЫ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

4.1. Получение высокодисперсных материалов

Основным способом получения дисперсных материалов является измельчение вследствие удара и истирания. Такое механическое воздействие приводит к необратимой деформации — разрушению кристаллической решетки. В поверхностном слое частиц накапливаются сдвиговые деформации кристаллической решетки. Такое изменение взаимного расположения структурных элементов поверхностных слоев называется **аморфизацией** поверхностного слоя (слой Бейбли). Аморфизация возникает вследствие разогрева поверхности частиц от трения при помоле, от выделения теплоты обратимых и необратимых деформаций кристаллической решетки. Аморфизация зависит от способа помола, так, для кварца при сухом помоле глубина аморфизированного слоя составляет 15–16 нм, при мокром помоле — 1,6–2,0 нм.

При внешних воздействиях на кристалл он раскалывается по плоскостям спайности, возможно раскалывание и по другим плоскостям кристаллической решетки, если эти плоскости имеют различного рода дефекты. Зная поверхностную энергию σ и образовавшуюся поверхность ΔS , можно оценить затраты энергии на образование этих поверхностей:

$$E_{\text{разм.}} \approx \sum \sigma_i \Delta S_i .$$

Дисперсные системы могут быть получены выделением твердой фазы из пересыщенных растворов жидкой фазы, конденсацией из газовой или паровой фазы.

В зависимости от размера частиц все дисперсные системы классифицируются:

- грубодисперсные системы (шламы, шликеры, эмульсии), состоящие из частиц крупнее 10^{-6} м;
- системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела), состоящие из частиц 10^{-6} – 10^{-7} м;
- высокодисперсные системы (собственно коллоиды), состоящие из частиц размером 10^{-7} – 10^{-9} м.

При разрушении кристаллических материалов, таких как кварц, трещина разрушает значительное количество связей Si-O-Si и Si-O. При этом на поверхности новой частицы образуются ионы Si^{4+} и O^{2-} с ненасыщенными валентными связями. Такая поверхность имеет высокую энергию и реакционную способность. При измельчении на воздухе на поверхность сразу же адсорбируются атомы кислорода из окружающего воздуха, что приводит к понижению поверхностной энергии. При измельчении в воде за счет адсорбции молекул воды поверхностная энергия кварца понижается более чем в 2 раза по сравнению с вакуумом. Примерно также действуют структурные группы ацетона, бензола, спирта при помоле в этих жидких средах. Подобный эффект ускорения измельчения во влажной среде получил название **адсорбционного понижения прочности твердого тела**.

Для повышения эффективности измельчения большое значение имеет открытый П. А. Ребиндером **эффект понижения прочности твердых материалов** под влиянием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, снижают величину поверхностной энергии. Адсорбция ПАВ приводит к частичному насыщению свободных химических связей на поверхности твердой фазы, препятствуя смыканию микротрещин поверхности.

4.2. Поверхностные явления на границе «твердая фаза-газ»

Поверхности твердого тела и поверхность раздела между твердым телом и другой фазой (газом) характеризуются поверхностной энергией и поверхностным натяжением. **Поверхностная энергия** представляет собой количество энергии, требующейся для получения единицы

новой поверхности. **Поверхностное натяжение** численно равно силе, действующей на единицу длины тангенциально к поверхности. Произведение поверхностного натяжения на площадь поверхности дает поверхностную энергию:

$$E_{\text{пов.}} = \sigma S.$$

Величина поверхности частиц определяется дисперсностью, размером этих частиц. Очевидно, что чем больше дисперсность системы, тем больше поверхностная энергия системы, тем более химически активными будут также порошки.

Всякая система стремится иметь минимум свободной поверхностной энергии. Поэтому капля жидкости имеет сферическую форму поверхности, твердые кристаллические вещества имеют форму ограниченного кристалла, поверхностная энергия зависит от типа граней ребрами. Поверхностное натяжение связано с энергией разрыва межмолекулярных химических связей: чем выше энергия кристаллической решетки, тем больше величина поверхностного натяжения. С термодинамической точки зрения поверхностное натяжение есть частная производная от внутренней энергии по величине поверхности раздела фаз при постоянных параметрах системы:

$$\sigma = (dU / dS)_{S, V, c} = (dG / dS)_{T, P, c},$$

где dU , dG — энергии внутренняя и Гиббса; S , V , T , P , c — соответственно энтропия, объем, температура, давление, концентрация.

С повышением температуры вещество расширяется. Ослабевают силы взаимного притяжения между атомами и молекулами внутри вещества и в поверхностном слое. Поэтому с повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается.

Как уже отмечалось ранее, поверхность кристалла имеет ненасыщенные валентные связи, имеет квазиаморфную структуру со значительным количеством дефектов строения. Свежая поверхность подвергается действию газов (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 и др.), которые оседают на поверхности. Такое концентрирование газа на поверхности назы-

вается **адсорбцией**. Различают два вида адсорбции: физическую и хемосорбцию.

Физическая адсорбция вызывается силами межмолекулярного взаимодействия, взаимодействия диполей.

Хемосорбция обусловлена перераспределением электронов взаимодействующих между собой газа и твердых тел с последующим образованием химических связей.

Физическая адсорбция похожа на конденсацию паров и сжиженных газов, а хемосорбция — чисто химическая реакция в поверхностном слое.

Адсорбция характеризуется рядом критериев:

1. Теплота адсорбции. При физической адсорбции выделяется 40–80 кДж теплоты на 1 моль адсорбированного вещества, при хемосорбции — более 80 кДж/моль.

2. Скорость адсорбции — физическая — протекает быстро, хемосорбция — требует активации.

Скорость десорбции физически адсорбированных соединений выше, чем хемосорбированных соединений.

Количество адсорбированного вещества. Для этого применяют уравнение Фрейндлиха, справедливое для изотермических условий:

$$a = Kp^{1/n},$$

или уравнение Лангмюра:

$$a = Kvp/(1 + vp),$$

где a — количество адсорбированного газа; p — давление газа; K , v , n — эмпирические константы.

Толщина адсорбированного слоя газа соизмерима с размером молекул газа, толщина слоя не превышает несколько диаметров молекул газа. Количество адсорбированного газа зависит от геометрии поверхности твердой фазы (ее шероховатости) и наличия открытой пористости.

4.3. Поверхностные явления на границе «твердое-твердое»

Поверхностное явление на границе «твердое-твердое» возникает в порошкообразных веществах. В порошкообразных системах частицы соприкасаются друг с другом, между частицами образуются поры, заполненные воздухом.

Порошки характеризуются следующими параметрами:

1. Химический состав. В промышленности строительных материалов широко используют кварцевые пески, тонкомолотые известь, гипс, портландцемент и т. д. Химическую основу порошков могут составлять все твердые элементы таблицы Д. И. Менделеева и их соединения.

2. Зерновой состав характеризуется формой зерен, их размерами и гранулометрическим распределением. По форме зерен они подразделяются на **изометричные** — имеют приблизительно одинаковые размеры во всех направлениях и **анизометричные** — размеры частиц в одном направлении превышают размеры в других направлениях.

Примерами таких зерен являются шарообразные, игольчатые и пластинчатые. Распределение частиц порошка по размерам определяют различными методами: ситовым анализом, оптическим методом, седиментацией и др. Гранулометрическое распределение частиц по размерам оценивают при помощи дифференциальных кривых, характеризующих содержание отдельных узких фракций порошка, и интегральных кривых, являющихся суммой фракций порошка (см. рис. 41).

3. Насыпная плотность и пористость порошка. Насыпная плотность — это масса порошка в единице объема, пористость — доля объема пор в порошке. Эти величины рассчитывают по формулам

$$\rho_{\text{нас}} = m / V, \quad T = \rho_{\text{нас}} / \rho, \quad P = (1 - T) = (1 - \rho_{\text{нас}} / \rho),$$

где ρ — истинная плотность беспористого материала; T — доля твердой фазы; P — пористость порошка.

Насыпная плотность зависит от размера, формы частиц, степени шероховатости их поверхности, гранулометрического состава.

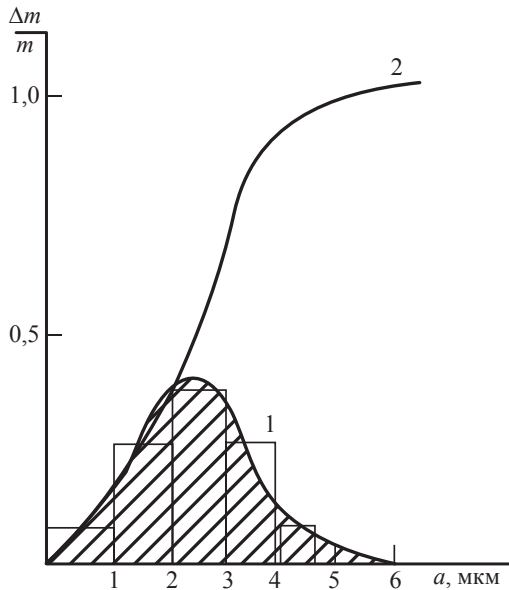


Рис. 41. Кривые гранулометрического распределения порошков:
1 — дифференциальная и 2 — интегральная

Если представить зерна порошка изометрически округлыми, то каждый шар может соприкасаться, согласно модели шарообразных упаковок, с 4, 6, 8 и 12 соседними шарами, в результате чего могут возникать пустоты соответственно 65,99; 47,64; 31,98 и 25,95 %. Свободно засыпанные шары одинакового диаметра имеют пористость 40–45 %, что соответствует координационному числу 6–8. Шары, подвергнутые вибрации или послойному уплотнению, имеют пористость до 36 %, что соответствует координации 8–12 шаров. Для получения плотной укладки зерновой состав исходного порошка должен быть прерывистым с соотношением размеров крупной фракции к тонкой около 100.

Классические представления о плотной укладке заключаются в том, что мелкие зерна укладываются в промежутки между крупными зернами, не раздвигая их. По Андерсону, плотная укладка заполнителя в бетонах получается при условии

$$Ai = \sqrt{di / D} \cdot 100 ,$$

где Ai — количество фракций, прошедшее через сито с ячейкой i , %; D — размер самой крупной фракции в порошке; di — размер любой заданной фракции, который меньше D .

Тонко дисперсные порошки с размером зерен менее 100 мкм имеют менее плотную укладку зерен с пористостью более 50 % (до 95 %).

4. Поверхность порошка и контакта. В свободно насыпанном и уплотненном состоянии частицы соприкасаются друг с другом. При пористости порошка более 50 % среднее расстояние между соседними зернами составляет 1,2–1,5 диаметра зерна.

Большая часть зерна оказывается как бы взвешенной в пространстве, поддерживаясь в этом состоянии за счет опоры на одну-две соседние частицы. Поэтому поверхность контакта частиц порошка в свободном насыпном состоянии составляет тысячные доли, при пористости около 10 % — менее 50 % общей площади.

В зоне непосредственного контакта двух частиц выделяют два вида сил взаимодействия:

- слабые ван-дер-ваальсовские силы со значением энергии 0,04–4 кДж/моль и прочностью связи на один контакт 10^{-7} Н. Эти силы действуют на расстоянии 10^{-8} – 10^{-9} м;
- сильные химические связи (аутогезия, когезия) — за счет ионно-электронного взаимодействия двух плотно соприкасающихся частиц. Эти силы сцепления действуют на расстоянии 10^{-10} м и имеют энергию связи 40–400 кДж/моль при прочности единичного контакта 10^{-4} – 10^{-5} Н.

Поверхность контакта в целом определяет долю активной в химическом отношении поверхности частиц. Через эту поверхность протекают все твердофазовые реакции взаимодействия за счет процессов поверхностной и объемной диффузии. Реакции взаимодействия двух частиц резко возрастают при повышении температуры и имеют место при спекании керамики, портландцементного клинкера и др.

При дроблении и помоле число частиц в единице объема порошка возрастает, возрастает число и общая поверхность контактов. Этим в значительной мере определяется увеличение реакционной способ-

ности твердых тел с увеличением дисперсности. Так, расчетным путем получено, что число контактов частиц на 1 см^2 контактной площади при размере зерен 20–40 мкм равно $(1,8\text{--}4,2) \cdot 10^{-4}$, при зерне менее 20 мкм — $(2,1\text{--}3,9) \cdot 10^{-6}$.

5. Агрегация и агломерация порошков. Наличие свободных поверхностных связей, дефектов кристаллической решетки у поверхности при сближении частиц приводит к агрегации, т. е. к образованию конгломератов, состоящих из нескольких частиц, связанных силами когезии. *Когезия* — это взаимное притяжение молекул, возникающее за счет образования индуцированных диполей. При агрегации частиц часть свободной поверхностной энергии переходит в окружающую среду в виде тепла. Агрегация во время помола приводит к повышению затрат и энергии на их разрушение.

Агломерация — это сближение частиц по всему объему порошка. Такая уплотненная система частиц называется агломератом. С явлениями агломерации связаны спекаемость, образование комков гранул, брикетов порошкообразных материалов. Движущими силами, причинами агломерации являются:

- когезия — сближение частиц под действием ван-дер-ваальсовских сил;
- аутогезия — сближение частиц одного и того же состава;
- адгезия — сближение частиц различных веществ;
- капиллярные силы и силы поверхностного натяжения при наличии в системе жидкой фазы.

Общей движущей силой агломерации и агрегации является стремление дисперсной системы уменьшить свою поверхность за счет уменьшения свободной поверхности зерен и увеличения доли контактной поверхности.

В промышленности строительных материалов для получения агломератов — гранул, брикетов — широко используются жидкости, в том числе вода; являющиеся как бы «склеивающими» мостиками между заполнителями. Особой разновидностью агломерации является осаждение в электрофильтрах мелкой пыли, частицам которой сообщают отрицательный или положительный заряд.

Явление агрегации частиц порошка нежелательно при помоле, хранении на складе, в силосах. Борьба с агрегацией частиц при помоле в сухом виде ведется с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Борьба со слеживаемостью порошков в силосах осуществляется интенсивным перемешиванием порошка сжатым воздухом. Воздух насыщает порошок (цемент), переводит его в псевдотекущее состояние.

В качестве связок при гранулировании сырьевой муки, керамических масс, зол, пыли чаще используют воду (6—13 %), глиняный шликер, жидкое стекло и др.

4.4. Поверхностные явления на границе «твердое-жидкое»

В общем виде системы, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде очень мелких частиц, называются дисперсными средами. Мелкие частицы называют дисперсной фазой, окружающее их вещество — дисперсной средой. Системы с малым размером частиц (менее 1 мкм) называют высокодисперсными, при сравнительно невысокой степени измельчения — грубодисперсными.

Вещества, образующие клееподобные, желатино- и студнеобразные структуры, называются коллоидами, а системы — коллоидными. Коллоидные системы в полужидком — полутвердом состоянии образуют студни и гели. Они могут быть хрупкими или эластичными. Жидкие коллоидные системы называют золями, в случае воды — гидрозолями. Золи в зависимости от состояния дисперсной фазы делят на суспензии (если дисперсная фаза твердая) и эмульсии (если она жидкая). Суспензии и эмульсии относятся к более грубодисперсным взвесям.

Таким образом, коллоидные системы являются системами гетерогенными, т. к. частицы дисперсной фазы составляют самостоятельную фазу, обладающую поверхностью раздела от дисперсной среды. Грубодисперсные системы (шламы, шликера) также обладают весьма большой поверхностью, хотя и меньшей, чем тонкодисперсные коллоидные системы. Поэтому по многим свойствам они приближаются к коллоидным системам.

Частицы коллоидных систем способны в большом количестве связывать молекулы дисперсной среды, образуя **сольватные оболочки**.

Такие коллоиды называют **лиофильными**, твердая фаза хорошо смачивается водой. Материалы, не смачиваемые водой, называют гидрофобными, а системы **лиофобными**.

Существует два рода процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем.

Процессы *первого рода* обуславливаются тем, что частицы дисперсной фазы могут выделяться путем оседания или всплытия, в зависимости от соотношения в плотностях частиц и воды. Такие процессы называют седиментацией (оседанием).

Процессы *второго рода* называются *коагуляцией* (свертыванием). Это явление заключается в укрупнении частиц дисперсной фазы в результате их взаимного слияния или слипания. Однако под действием некоторых веществ частицы — коллоиды могут вновь диспергироваться, такой процесс называют *пептизацией*.

Коллоидные системы обладают *кинетической устойчивостью*, когда седиментации препятствует броуновское тепловое движение частиц, они долго сохраняются во взвешенном состоянии. *Агрегативная устойчивость*, выражающая способность системы сохранять свою степень дисперсности, обусловлена наличием у частиц твердой фазы электрического заряда и сольватной (в случае воды — жидкости) оболочки.

Частицы суспензий (шламы, шликер) обладают сравнительно большими размерами, поэтому они седиментально неустойчивы, не обнаруживают осмотического давления и не способны к диффузии.

Обязательным условием устойчивости суспензий является наличие малого размера твердых частиц, образование на них электрических зарядов, одинаковых по знаку, и сольватация частиц. Первое предохраняет их от оседания, второе и третье — от укрупнения в результате слипания (коагуляции).

4.4.1. Строение мицелл и коллоидов

Рассмотрим процесс на границе «твердое-жидкое» на примере твердой частицы кремнезема — SiO_2 в водной фазе. На поверхности частиц молекулы SiO_2 взаимодействуют с водой, гидратируются, образуя метакремниевую кислоту:



которая диссоциирует по реакции



Ионы SiO_3^{2-} остаются на поверхности частиц, обуславливая ее отрицательный заряд, а ионы водорода (противоионы) переходят в раствор, располагаясь в ближнем адсорбционном слое, закономерно образуя диффузный слой (рис. 42). В адсорбционном слое противоионы удерживаются наиболее прочно. В диффузном слое воды содержатся остальные противоионы H^+ .

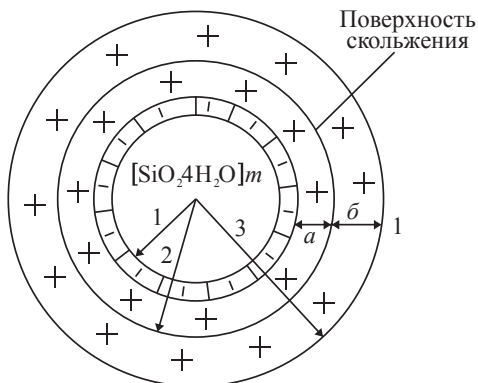
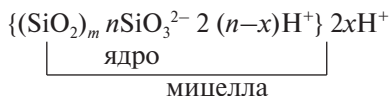


Рис. 42. Схема строения мицеллы кремниевой кислоты:

a — адсорбционный слой; b — диффузный слой противоионов; 1 — ядро;
2 — коллоидная частица; 3 — мицелла; (—) — потенциалоопределяющие ионы SiO_3^{2-} ;
(+) — противоионы H^+ ; m — число молекул SiO_2 у H_2O в ядре

В целом весь комплекс является электронейтральным и называется мицеллой. Мицелла, таким образом, состоит из ядра и ионогенной части, образованной двумя ионными слоями — адсорбционным и диффузным. Для удобства мицеллы изображают в виде так называемых коллоидно-химических мицеллярных формул, например:



Строение мицеллы гидроксида железа в случае, когда он адсорбирует ионы Fe^{3+} из раствора хлорного железа, можно изобразить (рис. 43) и записать как

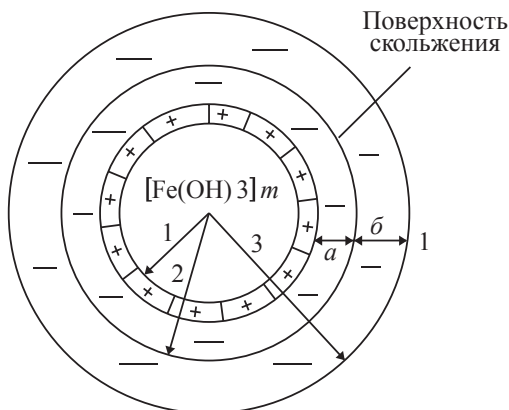


Рис. 43. Схема строения мицеллы гидроксида железа:

a — адсорбционный слой; b — диффузный слой противоионов; 1 — ядро;
2 — коллоидная часть; 3 — мицелла; (+) — потенциалообразующие ионы FeO^+ ;
(-) — противоионы Cl^- ; m — число молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в ядре

В этом случае ядро с потенциалообразующим FeO^+ заряжено положительно.

Многие физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз «твердое-жидкое», обусловлены наличием **двойного электрического слоя**.

Современная теория двойного электрического слоя предусматривает наличие определенных ионов на поверхности твердой фазы. Ионы притягиваются к поверхности как электростатическими, так и адсорбционными силами. Согласно этой теории слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть противоионов, находящаяся в непосредственной близости от потенциалообразующих ионов поверхности, образует плоский конденсатор (см. рис. 44). Этот слой, характеризующийся резким падением электрического потенциа-

ла, называется адсорбционным. Адсорбционный слой — это прочно удерживаемая электрическими силами вода. Этот слой воды является неподвижным по отношению к твердой фазе. За адсорбционным слоем расположена диффузионная часть мицеллы. Эта часть слоя характеризуется медленным падением потенциала. Неподвижный адсорбционный слой нейтрализует только часть объема потенциала поверхности твердой фазы.

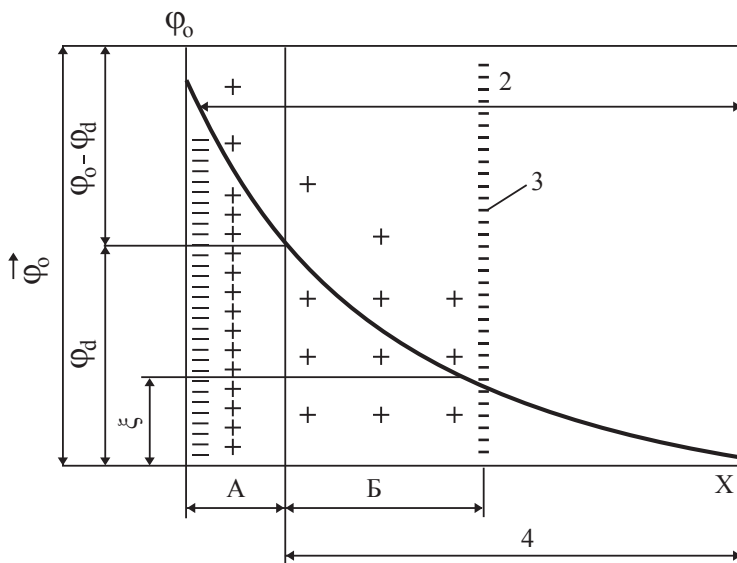


Рис. 44. Схема двойного электрического потенциала:

- А — адсорбционный слой; Б — приведенная толщина диффузионного слоя;
1 — потенциалоопределяющие ионы; 2 — противоионы; 3 — граница (плоскость) скольжения; 4 — подвижный (диффузный) слой Гуйе

При движении твердой фазы в жидкой фазе скольжение происходит не у твердой поверхности, а в самой жидкости, в диффузном слое. При этом на границе скольжения имеется разность потенциалов, называемая *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом*.

Таким образом, **электрокинетический потенциал** — потенциал границы скольжения, определяемый как разность потенциалов между ад-

сорбционным слоем жидкости, неподвижно связанным с поверхностью твердой фазы и всей остальной (подвижной) массой жидкости.

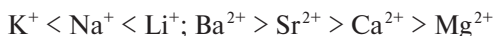
Изменение величины дзета-потенциала приводит к изменению толщины диффузного слоя воды в мицелле, слиянию или отталкиванию частиц.

К электроповерхностным явлениям, связанным с зарядом мицеллы и относительным перемещением фаз в системе «твердое — жидкость», называемых электрокинетическими, относят:

- **электроосмос** — перенос жидкости под действием электрического поля;
- **электрофорез** — перемещение твердой фазы в электрическом поле;
- **потенциал течения** — возникновение электрического потенциала при протекании жидкости;
- **потенциал оседания** — перемещение твердой фазы под действием силы тяжести.

Ряд факторов влияет на величину электрокинетического потенциала. Значение ξ -потенциала возрастает по мере расширения двойного метрического слоя, что имеет место при разбавлении системы. При добавлении в систему электролита диффузный слой будет сжиматься, и все большее число противоионов будет переходить в адсорбционный слой, вызывая уменьшение ξ -потенциала. Если двойной слой предельно сжат (противоионы не выходят за пределы адсорбционного слоя), ξ -потенциал равен нулю, что соответствует изоэлектрическому состоянию.

Катионы электролита активно действуют тогда, когда поверхность твердой фазы заряжена отрицательно. Катионы по активности располагаются в ряд:



Анионы активны тогда, когда поверхность частиц заряжена положительно. При введении в систему многозарядных ионов, имеющих противоположный по знаку заряд твердой фазы, изменяется знак электрокинетического потенциала. Вызывают перемену знака ξ -потенциала водородные, гидроксильные ионы, ионы высокого заряда (Al^{3+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-} и др.). Например, переменной знака ξ -потенциала обладают лиозоли $Al(OH)_3$ с изменением pH среды.

В слабокислой среде ионизация молекул гидроксида алюминия протекает по схеме



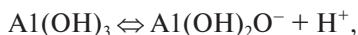
Гидроксид алюминия проявляет основные свойства. Потенциалоопределяющими будут положительно заряженные ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, расположенные на поверхности твердой фазы.

Более низкое значение pH способствует образованию



с увеличением объема положительного заряда частицы, затем гидроксид алюминия растворяется в кислой среде и коллоидный раствор переходит в истинный.

В щелочной среде $\text{Al}(\text{OH})_3$ проявляет кислотные свойства, ионизируясь по схеме



где потенциалообразующий ион заряжает поверхность твердой фазы отрицательно. При более высоком значении pH протекает дальнейшая реакция:



Подобные изменения заряда поверхности твердой фазы наблюдаются в коллоидных системах, содержащих гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Приведенные выше теоретические основы явлений на границе «твердое — жидкое» рассмотрим на ряде конкретных примеров.

4.4.2. Структура сырьевого цементного шлама

Цементные сырьевые шламы — полидисперсные и полиминеральные системы, в которых твердая фаза представлена частицами извести (60–80 % по сухой массе), кварца, глины, а жидкая — во-

дой. Размеры частиц твердой фазы колеблются в широких пределах от 1 до 100 мкм. Крупными частицами являются в основном кварц, известняк, полевой шпат; мелкими — глинистые минералы, оксиды железа, алюминия и часть кремния. Сырьевые шламы относятся к полукolloидным системам, в которых частицы коллоидно-дисперсной фазы (мицеллы — ассоциаты) находятся в равновесии с окружающей средой.

Мицеллярное строение известково-глинистых шламов можно представить следующим образом. В пространственной структуре существуют центры — комплексные образования с ядром из карбоната кальция размером 5—20 мкм. На поверхности этих частиц за счет диссоциации



образуется отрицательный заряд. Из водного раствора для компенсации отрицательного заряда адсорбируются катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} и др., образуя двойной электрический слой (см. рис. 45). Вокруг такой частицы располагаются более мелкие частицы глинистых компонентов (размеры менее 1 мкм). В водной среде глинистая частица по поверхности также заряжается отрицательно. Благодаря сильно развитой поверхности, глинистые частицы отличаются большим запасом поверхностной энергии. Ненасыщенные связи поверхности глины адсорбируют также катионы H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и образуют собственные сольватные (гидратные) оболочки.

Укладка гидратированных частиц диффузного слоя случайна, поверхность ее невелика. Подвижность шламов определяется толщиной водных прослоек между частицами твердой фазы. Адсорбционно-связанная вода находится в ином физическом состоянии, чем капельно-жидкая. Слой адсорбционной воды повторяет рельеф твердой частицы и за счет сил электростатического притяжения сжимается, приобретая свойства псевдотвердого тела. Толщина такого слоя (не жидкой) воды изменяется от 1 до 10 нм и составляет от 4 до 40 молекулярных слоев. Диффузная вода играет роль смазки. Максимум подвижности шлама соответствует максимальной толщине диффузного слоя.

Коагуляционная структура сольватных шламов представляет собой бесконечную беспорядочную пространственную сетку — каркас,

образованную молекулярным сцеплением друг с другом молекул коллоидных и дисперсных частиц. При выстаивании шлама связи усиливаются, подвижность шлама уменьшается (загустевание), после встряхивания, перемешивания химические связи разрываются, подвижность возрастает.

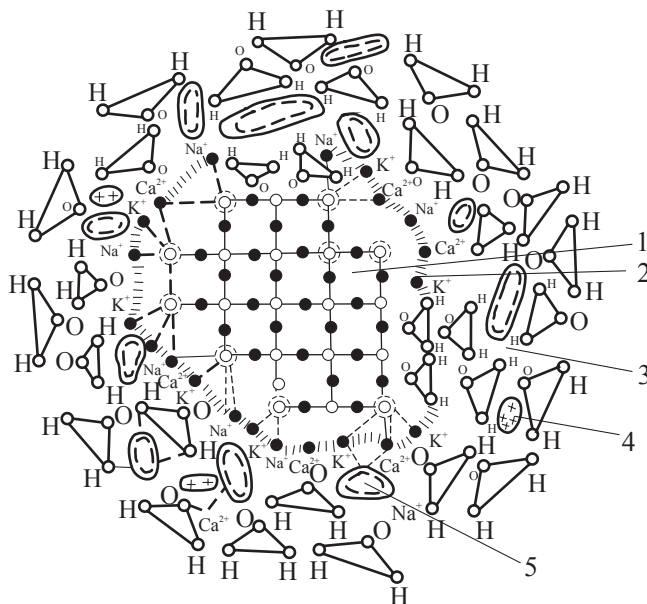


Рис. 45. Схема строения крупной гидратированной частицы многокомпонентного сырьевого шлама:

1 — кристаллическая решетка ядра, 2 — адсорбционный слой, 3 — диффузионный слой, 4 — (–) заряженные частицы, 5 — (+) заряженные частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, контактирующие с поверхностью ядра частицами твердой фазы

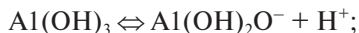
4.4.3. Структура глиняного шликера

Глиняный шликер относится к коллоидной системе «глина — вода». Глинистые минералы — по химическому составу относятся к гидроалюмосиликатам, имеющим кристаллическую решетку сло-

истого строения. Слои каолинита состоят из слоя тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и слоя октаэдров $[\text{AlO}_6]$, связанных между собой общими мостиковыми кислородами, концевой кислород заканчивается связью с группой $[\text{H}^+ + \text{OH}^-]$.

При диссоциации глинистого вещества на поверхности частиц образуется чаще отрицательный заряд (рис. 46) вследствие того, что:

- 1) кристаллическая решетка поверхности содержит атомы кислорода, которые через водородную связь обуславливают поверхностную ориентацию гидроксильных групп (OH^-) (автор Ф.Д. Овчаренко);
- 2) происходит диссоциация $\text{Al}(\text{OH})_3$ по схеме (автор У.Д. Кингери)



- 3) вымывание ионов K^+ и Na^+ из структурных пустот тетраэдрических слоев $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, образующих твердые растворы. Система приобретает при удалении компенсирующих K^+ и Na^+ отрицательный заряд.

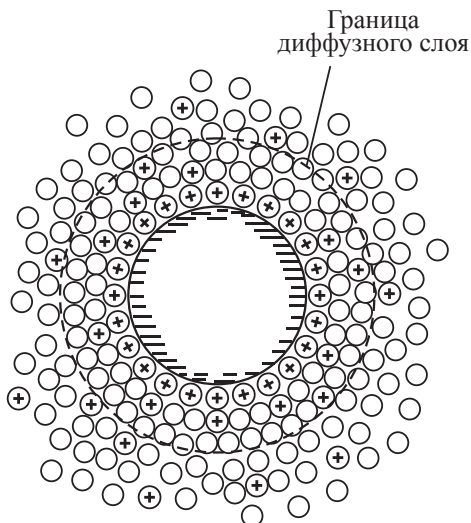
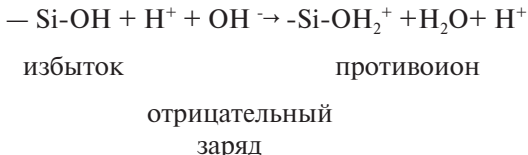
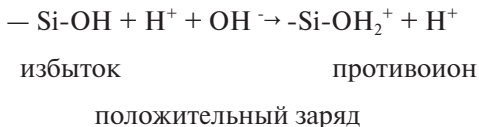


Рис. 46. Двойной диффузный слой и отрицательный заряд Na-каолинита

В некоторых случаях может возникнуть аномальный положительный заряд глинистых частиц в кислой среде по схеме (низкий рН)



Диссоциирующие противоионы H^+ могут обратимо замещаться на другие катионы. Общее количество таких ионов H^+ , которые могут замещаться на другие, называют **емкостью поглощения** глины. Емкость поглощения выражает количество поглощенных катионов на 100 г сухой глины.

$$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Si}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+.$$

Введение катиона может изменять pH суспензии и толщину двойного электрического слоя по зависимости

$$d = K / \sqrt{\sum c_i Z_i^2},$$

где d — толщина двойного электрического слоя; $C_i Z_i$ — концентрация и заряд введенных ионов; K — константа.

Практически во всех глинах в адсорбированном и диффузном слое содержатся катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и малое количество K^+ , Na^+ . Введение в состав глинистых суспензий электролитов, содержащих одновалентные ионы (как правило, ионы Na^+), приводит к замещению и вытеснению из сольватной оболочки катионов Ca^{2+} . Это приводит к повышению ξ -потенциала, снижению толщины диффузной оболочки, увеличению количества свободной воды и разжижению шликера.

Максимальное разжижение достигается только при определенной концентрации ионов Na^+ (0,2–0,5 % по сухой массе глины). Зависимости вязкости и ξ -потенциала от pH шликера основных и кислотных материалов приведены на рис. 47. На кривых наблюдаются две области снижения вязкости шликеров. Оптимальные условия находят опытным путем.

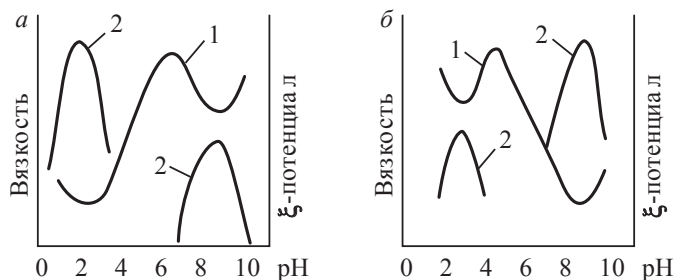


Рис. 47. Зависимость вязкости (1) и ξ -потенциала (2) от pH среды шликеров основных — а и кислотных — б материалов (по А. Г. Добровольскому)

Вода, введенная в глинистые суспензии, распределяется на:

- 1) образование сольватных оболочек вокруг частиц с адсорбированием ряда ионов. Такую воду, отличающуюся ориентацией мо-

лекул, повышенной плотностью, потерей растворяющей способности и другими особыми физико-химическими свойствами (низкая температура замерзания), называют прочно связанной водой;

- 2) *образование диффузной водной оболочки*, примыкающей к слою ориентированных молекул воды. В этом слое ориентация молекул постепенно уменьшается и свойства постепенно приближаются к нормальной воде. Эту диффузную оболочку называют рыхло связанной водой, количество которой может меняться в широких пределах;
- 3) *заполнение объема между частицами*. Эту неориентированную воду называют свободной или разжижающей.

Качество глиняного шликера оценивают показателями вязкости, загустеваемости, скорости набора массы при литье, прочности отливки. Эти показатели зависят от влажности, гранулометрического состава, количества введенного электролита и поверхностно-активных веществ. В качестве электролитов в шламы и клинкера вводят небольшое количество (0,1–0,5 %) солей натрия: Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{ONa}})$ и др. Разжижающее действие электролитов позволяет снизить влажность суспензий на 3–8 %. Добавки ПАВ содержат активные полярные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.). Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхность глиняных частиц с вытеснением части молекул воды. Тонкие пленки воды, удерживаемые неполярными ветвями ПАВ на поверхности мицелл, позволяют последним хорошо скользить, и вязкость шлама понижается.

4.4.4. Структурно-механические свойства паст и теста

По мере увеличения дисперсной (твердой) фазы в высокодисперсных коллоидных системах формирование структуры сопровождается переходом золь к структурированным жидкостям, затем к гелеобразному состоянию и твердому телу. Такова схема перехода цементов, извести, гипса при обезвоживании сырьевых шламов и глиняных шликеров.

Процесс образования пространственного структурного каркаса в результате сцепления или срастания частиц дисперсной фазы, сопровождающийся увеличением прочности системы, называется

структурированием. Формирование структуры связано с изменением механических свойств системы: вязкости, пластичности, упругости, прочности. Эти свойства называют структурно-механическими или реологическими. Структуры, образующиеся в высокодисперсных системах, П. А. Рибиндер предложил классифицировать на

- *коагуляционные* (тиксотропно-обратимые);
- *конденсационно-кристаллизационные* (необратимо разрушающиеся).

Коагуляционные структуры образуются при сцеплении частиц слабыми ван-дер-ваальсовыми силами в звенья, цепочки, пространственные сетки, агрегаты.

Конденсационно-кристаллизационные структуры возникают в результате срастания частиц химическими силами с формированием прочной структуры. При срастании аморфных частиц объемные структуры относят к конденсированным, кристаллических частиц — к кристаллизационным.

Коагуляционные структуры. Достигнув предельного размера, агрегированные частицы образуют коагулят (коагулюм), пространственная сетка которых заполнена жидкой фазой, образуя гель.

Гелем называется текучая коллоидная система с пространственно-сетчатым расположением частиц, ячейки между которыми заполнены жидкостью. В зависимости от природы вещества различают хрупкие (неэластичные) и эластичные (студни) гели.

Хрупкие гели образуются коллоидными частицами SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. д. Такие гели, впитывающие жидкость, почти не изменяются в объеме, а потеряв жидкость — становятся хрупкими. Типичным примером хрупкого геля является гель кремниевой кислоты. В атмосфере, насыщенной парами воды, гель H_2SiO_3 , имея сильнопористую структуру со множеством узких жестких капилляров (диаметром от 2 до 4 нм), интенсивно поглощает воду. В эксикаторе над серной кислотой свежееводненный гель будет терять воду. Обезвоживание и поглощение воды гелем кремниевой кислоты обратимо. Однако кривые оводнения и обезвоживания не совпадают. Такое расхождение прямого и обратного процесса называется гистерезисом. Гистерезис объясняется различием условий смачивания при наличии воздуха в капиллярах при оводнении или воды при обезвоживании на стенках капилляров.

Эластичные гели (студни) характерны в основном для высокомолекулярных полимеров. Поглощение жидкости эластичным гелем сопровождается увеличением объема — набуханием.

Дисперсным системам коагуляционной структуры свойственно явление *синерезиса* — самопроизвольного уменьшения объема геля с выделением из него дисперсионной (жидкой) фазы. Гели, из которых удаленная жидкая фаза способна вновь поглощаться, называются *ксерогелями*. Например, продукты гидратации цемента, формирующиеся в затвердевшем цементе, обладают свойствами ксерогелей, которые в результате неоднородного увлажнения и сушки снижают механические свойства, которые стабилизируются затем через несколько циклов. При увлажнении ксерогель набухает, увеличивается в объеме. Этот процесс обратен синерезису.

Коагуляционные структуры в результате механических воздействий способны к обратимому разрушению и восстановлению структуры. Это явление называется *тиксотропией*. Например, суспензия бентонитовой глины, содержащей всего 10 % твердой фазы и 90 % воды, полностью утрачивает текучесть, приобретая упругие свойства, а при небольших механических нагрузках (при слабом встряхивании) снова полностью разжижается. Явление тиксотропии характерно для золь Fe_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 и др. Образование и разрушение структур широко используют в технологических процессах бурения нефтяных скважин, глинистая суспензия упрочняется, предотвращая осыпание породы в скважину.

Тиксотропным по своей природе является так называемое ложное схватывание цемента. Оно обусловлено взаимодействием поверхностных зарядов противоположного знака на частицах гидратирующегося цемента. Ложное схватывание переходит в нормальное при введении добавок, снижающих водопотребность или замедляющих схватывание. Адсорбция таких добавок приводит к возникновению зарядов одного и того же знака на всех поверхностях частиц. Тиксотропное и ложное схватывания предотвращают перемешиванием цементного теста в течение 4–10 минут.

Обратное тиксотропии явление называется *дилатансией*. Дилатансия — загустевание теста вследствие механического воздействия. Например, в результате механического воздействия на высококонцентрированный раствор жидкого стекла происходит его резкое загу-

ствование и переход в твердое состояние. Механизм дилатансии объясняют нарушением непрерывных водных оболочек в результате резкого увеличения напряжения сдвига. При этом в системе появляются воздушные пустоты, способствующие загустеванию.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. Эти структуры, формирующиеся в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры) либо вследствие сращивания кристаллов в процессе возникновения новой фазы (кристаллизационные структуры), не проявляют тиксотропии, пластичности, эластичности, а обладают упругохрупкими свойствами.

Типичный пример формирования конденсационно-кристаллизационных структур — структура затвердевших минеральных вяжущих веществ. Растворение безводных вяжущих и последующее выкристаллизовывание из пересыщенных растворов гидратных новообразований является главным условием образования конденсационно-кристаллизационных структур. Формирование такой структуры достигается изменением степени пересыщения и длительности существования периода пересыщения, дисперсностью исходного вяжущего, введением в твердую систему электролитов и ПАВ.

Типичные кристаллизационные структуры формируются при спекании керамических материалов.

Для формирования твердого тела с заданными эксплуатационными свойствами широко используют подвижные пасты и тесто. Для оценки структурно-механических свойств паст и теста определяют предельное напряжение сдвига, модули упругости, пределы прочности, вязкость, пластичность, предел текучести и др.

4.5. Поверхностные явления на границе «твердое-жидкое-газ»

Рассмотрим поведение капли жидкости на поверхности твердой фазы (см. рис. 48). Жидкость может растекаться по поверхности твердой фазы. Такое явление называют смачиванием. В случае обособления жидкой фазы в виде капли наблюдаются явления несмачивания. Если обозначить твердую фазу цифрой 3, жидкую — 1, газовую — 2,

то на границе раздела трех фаз можно рассмотреть равновесие сил поверхностного натяжения между каждой парой фаз (рис. 49):



Рис. 48. Различные случаи неполного смачивания:

$$a - \theta < 90^\circ; \quad b - \theta = 90^\circ; \quad c - \theta > 90^\circ$$

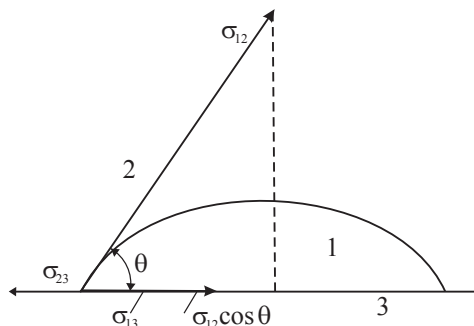


Рис. 49. Зависимость между краевым углом смачивания и поверхностными натяжениями $\sigma_{1,2}$; $\sigma_{2,3}$; $\sigma_{1,3}$

$\sigma_{1,3}$ — на границе раздела жидкой и твердой фаз;

$\sigma_{1,2}$ — на границе жидкой и газовой фаз;

$\sigma_{2,3}$ — на границе газовой и твердой фаз.

Эти силы направлены тангенциально к каждой границе раздела фаз.

Краевым углом смачивания называется угол, образуемый касательной к поверхности жидкой фазы, проведенной из точки соприкосновения трех фаз, и измеренный в жидкой фазе. При равновесии сил в точке А справедливо соотношение

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta,$$

где θ — краевой угол смачивания. Тогда $\cos \theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}) / \sigma_{1,2} = B$.

Анализ этого уравнения показывает, что смачивание жидкостью поверхности твердого тела лучше (угол θ меньше, $\cos\theta = 1$), чем больше поверхностное натяжение на границе Т-Г (твердое — газ) и меньше на границе Т-Ж и Ж-Г. Капля в этом случае стремится растечься по возможно большей площади, чтобы устранить эту поверхность. Если поверхностная энергия раздела Т-Ж велика, то капля стремится принять форму шара, чтобы уменьшить поверхностное соприкосновение этих фаз. При полном смачивании $\theta = 0$, жидкость полностью растекается по поверхности твердой фазы и $B = \cos\theta = 1$, при полном несмачивании $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = B = -1$. Таким образом, смачивание является процессом, при котором в системе из трех соприкасающихся фаз происходит уменьшение свободной энергии. Когда жидкость растекается по твердому телу, происходит замена поверхности с большим поверхностным натяжением $\sigma_{2,3}$ на поверхность с меньшим поверхностным натяжением $\sigma_{1,2}$. При этом происходит уменьшение свободной энергии, что сопровождается выделением тепла.

Теплота смачивания имеет небольшую величину: от 8,8 до 74,4 Дж/г для глинистых минералов. Теплота смачивания может служить характеристикой способности данной жидкости смачивать поверхность твердого тела, если невозможно определить углы смачивания.

Количественной характеристикой сил сцепления между разнородными телами может служить работа, которую нужно затратить на их разделение и которую называют работой адгезии. В отличие от нее работу, затрачиваемую на преодоление сил сцепления, действующих между частицами внутри однородного по составу тела, называют работой **когезии**.

Работа адгезии, т. е. полное отделение жидкой фазы от твердой поверхности в условиях контакта трех фаз:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}.$$

Знак (—) перед членом $\sigma_{1,3}$ означает, что данная поверхность между жидкой и твердой фазой исчезает, тогда:

$$W_a = \sigma_{1,2}(1 + \cos\theta).$$

Возможны два случая:

1. $\theta = 0$; $\cos\theta = B = 1$; $w_a = 2\sigma_{1,2}$

Работа, затрачиваемая на отрыв жидкости с поверхности твердой фазы, равна удвоенному значению поверхностного натяжения. В этом случае краевой угол смачивания не образуется и отрыв идет по жидкой фазе. Это соответствует работе когезии, в результате которой поверхность удваивается.

2. $\theta = 180$; $B = \cos\theta = -1$; $w_a = 0$.

В этом случае отрыв капли осуществляется без затраты работы.

Однако оба этих крайних условия выполняются редко. Обычно $0 < \theta < 180^\circ$. В этом случае смачиваемость твердого тела жидкостью делят на два типа в зависимости от угла θ .

При $0 < \theta < 90^\circ$ поверхность называют **лиофильной**. Если в качестве смачиваемой жидкости используется вода, то поверхность называют гидрофильной. Этот случай наблюдается при условии $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,3}$ или $\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} > 0$. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильно выраженным межмолекулярным взаимодействием: кварц, стекло, силикаты, карбонаты, сульфаты, оксиды и гидроксиды металлов.

Если $\theta > 90^\circ$, то поверхность называют **гидрофобной** или **олеофильной**. Этот случай наблюдается лишь тогда, когда $\sigma_{2,3} < \sigma_{1,3}$. К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и органические соединения с большими углеводородными радикалами, из неорганических — сернистые металлы, графит. Гидрофобизация придает различным материалам водоотталкивающие свойства (см. рис. 50), которые выражаются в том, что вода стекает с поверхности этих изделий, не смачивая их. Однако пары воды могут преодолевать эту гидрофобную пленку, проникать внутрь материала, повышая его влагосодержание.

На рис. 51 схематически представлены пять положений минеральных частиц различной смачиваемости водой и воздухом.

Частицы 3 погружены в воду, на них сверху помещены капли воды 1, а снизу подведены воздушные пузырьки 2. На рис. 51, а представлен минерал, обладающий почти полной смачиваемостью водой. Воздушный пузырек в этом случае занимает очень малую поверхность твердой фазы, т. е. твердая фаза не взаимодействует. При $\theta = 90^\circ$ (см. рис. 51, в) силы поверхностного натяжения направлены тангенциально горизонтальной поверхности, $B = \cos\theta = 0$.

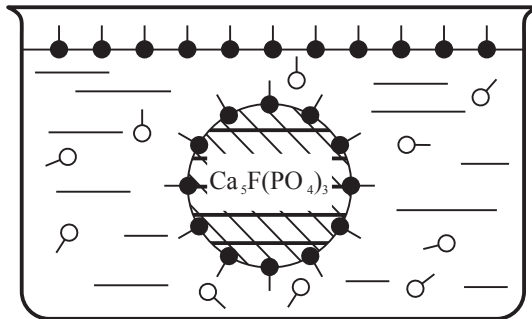


Рис. 50. Схема образования гидрофобной пленки на поверхности зерна

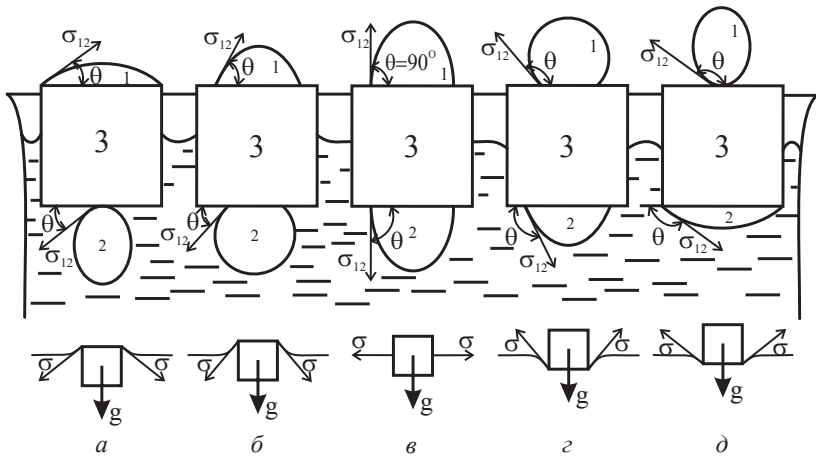


Рис. 51. Смачиваемость минеральных зерен водой и воздухом

Эту точку перехода из гидрофильного состояния в гидрофобное П. Ребиндер назвал **точкой инверсии**. На рис. 51, г, д показано постепенное возрастание краевого угла смачивания $\theta > 90^\circ$, при этом уменьшается смачивание поверхности водой и соответственно увеличивается смачивание минерала воздухом (газовая фаза 2). Внизу под каждой из схем показаны суммарные поверхностные натяжения, действующие на частицы в воде. Из схем в левой гидрофильной части видно, что силы направлены вниз однонаправленно с силой тяжести. Сле-

довательно, такие минеральные частицы будут полностью смочены водой и утонут. В правой гидрофобной части (см. рис. 51, *г, д*) силы направлены вверх, против сил тяжести, следовательно, частицы не будут оседать и не утонут.

Сила $F = 1 - B = 1 - \cos\theta$ носит название прочности прикреплении минеральной частицы к пузырькам воздуха. Величина $B = \cos\theta$ характеризует меру смачивания твердой фазы водой.

4.6. Поверхностные явления на границе «жидкое-жидкое»

Две взаимно нерастворимые жидкости в дисперсном состоянии образуют смеси, называемые **эмульсиями**. Обычно одна из жидкостей представляет собой сплошную среду (фазу), т. е. является дисперсионной, другая диспергирована на мелкие капельки, т. е. является дисперсной средой. Эмульсии — это термодинамически неустойчивые системы, в которых со временем наблюдается коалесценция, т. е. объединение и укрупнение капель. Этому препятствуют вводимые в систему стабилизаторы эмульсий, называемые эмульгаторами.

Обычно одной из жидкостей является полярная жидкость, например вода, другая (неполярная) имеет органический состав, например, состоит из углеводов. Для краткости органическую жидкость условно называют маслом (М). Если дисперсионной средой является вода, а дисперсионной фазой — масло, то такая эмульсия называется эмульсией первого рода, гидрофильной эмульсией или эмульсией типа М/В (масло в воде) — рис. 52, *а*. В другом случае, если капли воды диспергированы в масле, то такая эмульсия называется эмульсией второго рода, гидрофобной или эмульсией типа В/М (вода в масле) — рис. 52, *б*.

По содержанию дисперсной фазы различают:

1. Разбавленные эмульсии, содержащие до 0,1 % второй фазы.
2. Концентрированные эмульсии, содержащие до 75 % второй фазы.
3. Высококонцентрированные эмульсии, содержащие более 75 % второй фазы.

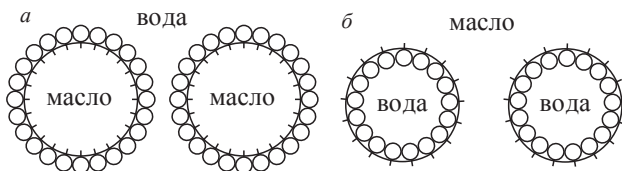


Рис. 52. Схема стабилизации эмульсий типа М/В — а и типа В/М — б

В разбавленных эмульсиях дисперсные частицы не соприкасаются друг с другом, диаметр капель может достигать размера 10^{-5} см и приближаться к размеру коллоидных частиц. Агрегативная устойчивость в таких эмульсиях обеспечивается электрическим зарядом. Одинаково заряженные частицы взаимно отталкиваются.

Предельное содержание дисперсной фазы ($\approx 75\%$) обусловлено максимально возможной плотной укладкой шарообразных частиц. В концентрированных эмульсиях размер капель составляет 0,1–1 мкм. Это позволяет рассматривать эмульсии в оптическом микроскопе.

В высококонцентрированных эмульсиях можно достичь концентрации дисперсной фазы 99 %. Здесь дисперсная среда — это эмульгатор, распределенный в виде тонких пленок между капиллярами дисперсной фазы. Высококонцентрированные эмульсии обладают свойствами геля.

Свойства эмульсий. Наиболее важными свойствами эмульсий являются *агрегативная устойчивость, концентрация, дисперсность и вязкость*. Для некоторых специальных эмульсий определяют электропроводность, диэлектрическую проницаемость, электрокинетический потенциал.

Межфазные поверхности в эмульсиях не уравновешены, они обладают избыточной поверхностной энергией, вследствие чего эмульсии являются агрегативно неустойчивыми системами. Под действием броуновского движения и сил тяжести происходит укрупнение капель (коалесценция) и разделение эмульсии на две непрерывные фазы.

Агрегативная устойчивость зависит главным образом от вида и концентрации эмульгаторов — поверхностно-активных веществ, стабилизирующих эмульсии. Эмульгаторами являются такие ПАВ, молекулы которых имеют дифильное строение и способны находиться одновременно в обеих жидкостях, т. е. на границе раздела фаз. Уста-

новлено, что эмульгаторы с большой длиной гидрофильной части лучше стабилизируют эмульсии типа М/В, и, наоборот, эмульгаторы с большой длиной гидрофобной части лучше стабилизируют эмульсии типа В/М. Кроме ПАВ, эмульгаторами могут быть и тонкодисперсные порошки.

Вязкость эмульсий зависит от вязкости дисперсионной среды, вязкости дисперсионной фазы $\eta\varphi_0$ и от ее концентрации C :

$$\eta = \eta_0 1 / 1 - (\alpha C)^{0,33},$$

где α — постоянная, зависящая от объемного фактора, часто ее принимают равной 1,3.

У гидрофильных эмульсий дисперсионная среда представлена водными растворами, которые можно разбавлять водой. Эти эмульсии хорошо проводят электрический ток, растворяют гидрофильные красители (синька, фуксин и т. д.). Дисперсионная фаза гидрофобных эмульсий растворяет только гидрофобные красители и хорошо смешивается с углеводородными жидкостями. Эти различия помогают определить тип эмульсии.

При хранении или введении добавок может происходить **обращение фаз эмульсии**, заключающееся в слиянии капелек дисперсной фазы и превращении ее в сплошную среду. Фаза, бывшая до этого сплошной, дробится на отдельные капли. Это явление может происходить при увеличении содержания дисперсной фазы, превышающего некоторый предел, при введении избытка ПАВ и электролитов. Наибольшей способностью обращения фаз эмульсии типа М/В обладают вещества, содержащие Al^{3+} .

Существуют так называемые множественные эмульсии, у которых капельки дисперсной фазы содержат еще более мелкие капельки дисперсионной среды. Это происходит в результате неравномерного распределения эмульгаторов, присутствия эмульгаторов нескольких видов. Такие системы условно обозначают эмульсиями типа М/В/М или В/М/В.

Капли дисперсной фазы могут быть получены двумя методами:

1. Выращивание капель из малых центров каплеобразования из пересыщенного пара любой жидкости. Такой метод называют конденсационным.

2. Дробление больших капель путем интенсивного перемешивания, например в центробежных высокоскоростных коллоидных мельницах, или гомогенизацией — продавливанием под большим давлением жидкости через малые отверстия. В производство внедрены звуковые и ультразвуковые методы диспергирования.

Для облегчения диспергирования и стабилизации капель вводят эмульгаторы. При введении эмульгатора резко снижается поверхностное натяжение воды (рис. 53), что способствует разрыву поверхностных крупных капель и образованию мелких.

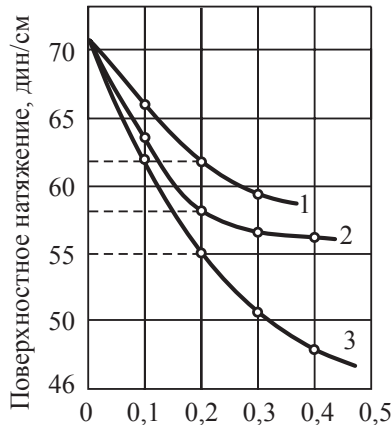


Рис. 53. Изменение поверхностного натяжения воды при добавлении ПАВ:

1 — эвкалиптовое масло, 2 — сосновое масло, 3 — древесный креозот

Способность ПАВ стабилизировать эмульсии связана с их строением, а именно — дифильностью. Гидрофильная часть ПАВ вытягивается в воду, а гидрофобная — в масло. Эффективность эмульгатора оценивается специальным **числом гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)**.

У. Гриффин предложил эмпирическую шкалу значений гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) по состоянию данного вида ПАВ в воде при диспергировании.

Оценка чисел ГЛБ:

Поведение ПАВ в воде при диспергировании	Число ГЛБ
Не диспергируются	1–4
Слабо диспергируются	3–6
Мутная дисперсия	6–8
Стабильная дисперсия	8–10
Дисперсия от светлой до прозрачной	10–13
Прозрачная дисперсия	> 13

Для стабилизации эмульсий типа В/М величина ГЛБ должна находиться в пределах 3–6, для эмульсий типа М/В ГЛБ 8–13.

Недостатком использования ПАВ для стабилизации эмульсий является зависимость свойств от температуры. Некоторые эмульсии, например, при бурении нефтяных и газовых скважин, подвергают неоднократным нагревам до 100–200 °С и охлаждению до 5 °С.

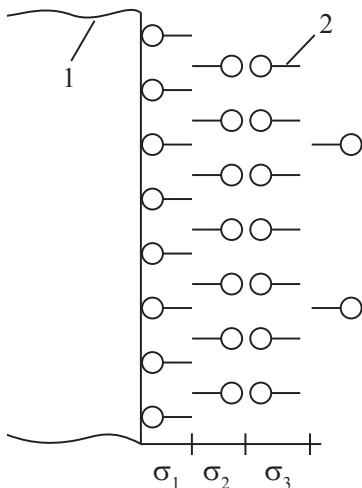


Рис. 54. Схема строения гидрофобной оболочки на поверхности частиц мела:

1 — частица мела; 2 — гидрофобная оболочка: σ_1 — толщина первого слоя; σ_2 — то же, второго; σ_3 — то же, третьего

В таких случаях для стабилизации эмульсий применяют твердые порошкообразные вещества, получая так называемые «бронированные» эмульсии.

Твердые частицы могут служить стабилизаторами эмульсий, если они отвечают трем основным условиям:

- размер частиц намного меньше размера капель;
- частицы удерживаются на поверхности капель, не уходя ни в одну из граничных фаз;
- частицы должны находиться на границе раздела фаз в основном в дисперсионной фазе, и только небольшая часть их поверхности контактирует с поверхностью капель.

Указанные условия применимы и к обратным эмульсиям типа В/М. Для того чтобы стабилизировать обратные эмульсии, необ-

ходимо использовать тонкодисперсные частицы, на поверхность которых нанесен слой гидрофобизатора, причем часть поверхности твердой фазы в то же время имеет гидрофильные участки.

К. Ф. Паус (БГТАСМ) изучил условия получения гидрофобного мела, используя в качестве гидрофобизатора синтетические жирные кислоты фракций $C_{17}-C_{24}$ (СЖК). При гидрофобизации мела образуются упорядоченные слои СЖК, обращенные во внешнюю сторону углеводородными радикалами, что и обуславливает высокую степень гидрофобизации (см. рис. 54) поверхности мела (краевой угол смачивания водой $\theta = 130-140^\circ\text{C}$). Поскольку поверхность мела становится гидрофобной, она хорошо смачивается маслом, но не смачивается водой. Часть поверхности мела остается гидрофильной и смачивается водой (рис. 55). Таким образом, гидрофобный мел в тонкодисперсном состоянии удерживается на поверхности границы раздела фаз и стабилизирует эмульсии типа В/М.

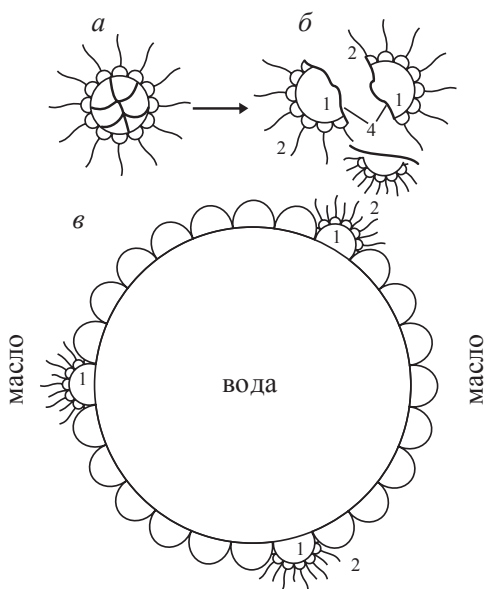


Рис. 55. Схема стабилизации обратных эмульсий гидрофобным мелом:

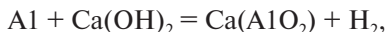
а — агрегат частиц гидрофобного мела; *б* — дифильные частицы; *в* — капля воды, стабилизированная дифильными частицами гидрофобного мела: 1 — частица мела; 2 — гидрофобная оболочка; 3 — граница раскола; 4 — гидрофильная поверхность; 5 — капля воды

4.7. Поверхностные явления на границе «жидкое-газ»

Дисперсные системы типа газ в жидкости (Г/Ж) называют **пенами**. Пены широко применяются при пожаротушении, стирке белья, в гигиенических целях, и т. д. К пенам можно отнести и смесь для приготовления газобетонов, содержащую воду с диспергированным в ней вяжущим веществом и наполнителями, а также газообразную составляющую — воздух, углекислый газ, водород и др. Такая смесь недолго находится в состоянии Г/Ж, постепенно переходя в систему Г/Т. Однако многие свойства ячеистого бетона создаются еще в период пены.

Существуют два метода получения пен: диспергационный и конденсационный. Первый включает пропускание газа через жидкость или механическое перемешивание газа с жидкостью. Примерами конденсационного метода является образование пены при использовании пенного огнетушителя, в газированных напитках, насыщенных CO_2 . В газированном напитке после снятия пробки давление резко снижается и газ переходит из растворенного состояния в свободное. Отдельные молекулы сливаются в пузырьки, и в системе газ-воздух образуется пена. Если в жидкости присутствуют ПАВ, то они образуют слои на поверхности пузырьков, причем гидрофобная часть молекул ПАВ обращена в газовую фазу, гидрофильная — в воду.

В газосиликатных бетонных смесях в качестве газообразователя применяют алюминиевую пудру, вводимую в количествах 0,1–0,2 % от массы цемента. Между алюминием и известью протекает реакция



в результате которой выделяется газообразный водород, насыщающий бетонную смесь.

Пена характеризуется двумя параметрами: *стабильностью* и *кратностью*. Кратность представляет собой отношение общего объема пены к объему содержащейся в ней жидкости. При кратности 10–20 пузырьки газа в пене имеют сферическую форму. С увеличением кратности в пене образуются многогранные ячейки, отделенные друг от друга тонкими пленками жидкости. Свойства таких пен определяются свойствами пленок (см. рис. 56).

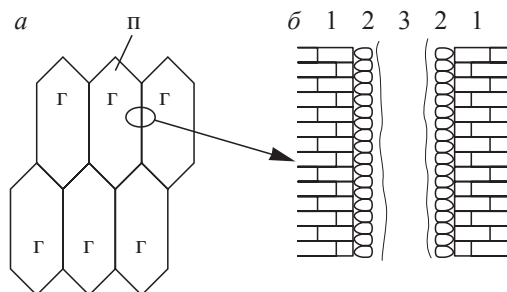


Рис. 56. Схема высоконцентрированной пены (г — газ, п — пленка):

1 — молекулы ПАВ; 2 — гидратная оболочка; 3 — свободная вода: а — фрагмент пены с шестигранными ячейками; б — увеличенный участок пены

Рассматривая пену в разрезе, можно увидеть шестигранные ячейки, внутри которых находится газ. Тонкая пленка состоит из двух слоев молекул ПАВ, обращенных неполярной частью в газовую фазу. Гидрофобные связи между молекулами придают пленке необходимую прочность (рис. 57). Полярные части каждого слоя молекул ПАВ обращены внутрь пленки, они связывают часть воды в гидратные оболочки. В центре пленки находится свободная вода, постепенно стекающая вниз. При этом толщина пленки уменьшается, гидратные оболочки сливаются, образуя капли жидкости.

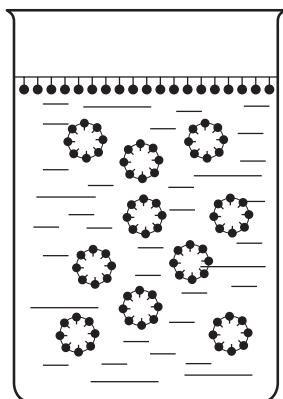


Рис. 57. Адсорбция пенообразователя на разделе фаз «газ-жидкость»

Кратность пены можно рассчитать по соотношению плотности жидкости $\rho_{\text{ж}}$ и плотности пены $\rho_{\text{п}}$:

$$K = \rho_{\text{ж}} / \rho_{\text{п}}.$$

Если пренебречь плотностью газа, то плотность пены равна:

$$\rho_{\text{п}} = (V_{\text{ж}} / V_{\text{п}}) \rho_{\text{ж}},$$

где $V_{\text{ж}}$ — объем жидкости до вспенивания; $V_{\text{п}}$ — объем образовавшейся стабильной пены; $\rho_{\text{ж}}$ — 1 г/см³ при пользовании водой.

Устойчивость пен объясняют действием двух эффектов:

Первый эффект — изменение адсорбционного равновесия при растяжении пленки. Увеличение площади пленки приводит к уменьшению концентрации ПАВ в поверхностном слое, что увеличивает поверхностное натяжение, стремящееся сократить поверхность пленки. Благодаря этому пленка проявляет упругие свойства.

Второй эффект — изменение поверхностного натяжения. Деформация пленки приводит к неравномерному распределению ПАВ вдоль поверхности. В связи с этим возникает поток молекул пенообразователя из области более высоких концентраций к месту ее локального повреждения. Вместе с молекулами ПАВ устремляются молекулы дисперсной фазы, которые восстанавливают толщину пленки. По мере утончения пленки этот эффект усиливается.

Для экспериментальной оценки устойчивости пен предложено несколько методов. При этом оценивают устойчивость к вытеканию межпленочной жидкости, изменение дисперсного состава пузырьков, изменение объема пены.

Пенообразующая способность веществ также оценивается несколькими методами. Вспениваемость дисперсных систем определяют путем барботирования газов через слой жидкости, встряхивания в закрытых сосудах, выливания жидкости с определенной высоты на ее же поверхность.

Пенообразование широко используется в производстве высокопористых строительных и теплоизоляционных материалов (пенобе-

тон, пеностекло, пенокерамика), пластических масс (пенопласта), при обогащении полезных ископаемых (пенная флотация) (рис. 58). В пенном режиме могут проводиться технологические процессы, связанные с массообменом: адсорбция газов жидкостями, удаление летучих компонентов и жидкой фазы, насыщение крови кислородом («искусственное легкое») и т. д.

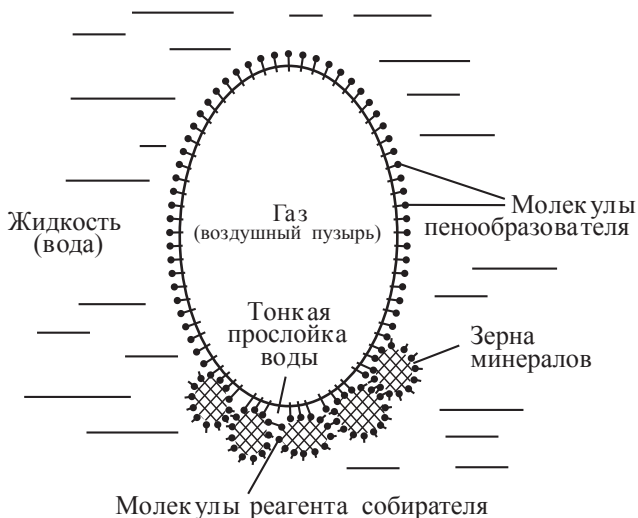


Рис. 58. Схема закрепления гидрофобных зерен на поверхности пузырька

В ряде случаев пенообразование нежелательно: в паровых котлах может нарушиться работа установки. Пены гасят, вводя в жидкость вещества, способные вытеснить пенообразователь из адсорбированного слоя. Внедрение пеногасителей вызывает снижение поверхностного натяжения и вязкости, способствует быстрому вытеканию жидкости из пленки.

Для гашения водных пен используют растительные масла: подсолнечное, соевое, животные жиры, кремнийорганические полимеры. Пены можно разрушить механическим путем, прокалывая или разрывая изолированные ячейки, воздействуя струей воздуха или акустическими колебаниями звукового и ультразвукового диапазона.

4.8. Поверхностные явления в аэрозолях

Аэрозолями называют дисперсные системы с газовой дисперсной средой. Эти системы называют аэродисперсными, т. к. они содержат жидкие или твердые частицы с дисперсностью ниже коллоидной. Отличие аэрозолей от рассмотренных выше дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсионной фазой заключается в значительно меньшей вязкости дисперсионной среды и ее разряженности. Вследствие низкой вязкости среды седиментация частиц в аэрозолях происходит значительно быстрее, чем в лиозолях. Кроме того, в газовой среде не происходит электролитической диссоциации и не образуется двойной электрический потенциал на поверхности частиц.

Аэрозоли имеют широкое распространение в природе, медицине, быту, на производстве. Условия образования и распространенность аэрозолей приведены на рис. 59.

По составу дисперсной фазы аэрозоли делятся на туманы, дымы и пыли. Туманы — это аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, а дымы и пыли — с твердой. Существуют и смешанные аэрозоли, у которых дисперсная фаза содержит твердые частицы и капельки воды, причем первые могут адсорбировать воду. В таких аэрозолях дисперсная фаза может иметь три вида частиц: твердые сухие частицы, капли жидкости и твердые частицы с адсорбированной водой. Аэрозоли могут быть получены диспергированием (диспергационные аэрозоли) и конденсированием (конденсационные аэрозоли). Размеры частиц наиболее распространенных аэрозолей приведены в табл. 15. Пыль состоит из твердых частиц, диспергированных в газовой среде в результате механического измельчения при дроблении, помоле, бурении, взрывных работах. Она образуется при движении воздушных масс над порошкообразным материалом. В обыденной жизни пылью нередко называют осадок на поверхности, легко переходящий во взвешенное состояние. В большинстве случаев пыли весьма полидисперсные малоустойчивые системы: они содержат больше крупных частиц, чем дымы и туманы.

Отличительное свойство аэрозолей — их неустойчивость. Частицы могут исчезать из аэрозоля благодаря седиментации или диффу-

зии к стенкам сосуда, а также благодаря испарению. Размер капелек может уменьшаться за счет испарения, пока не будет достигнуто равновесие между капельками и окружающей средой. Крупные капельки могут расти за счет мелких. В этом отношении аэрозоли принципиально отличаются от жидкостей, в них отсутствует стабилизирующий эффект двойного электрического заряда или пептизация.

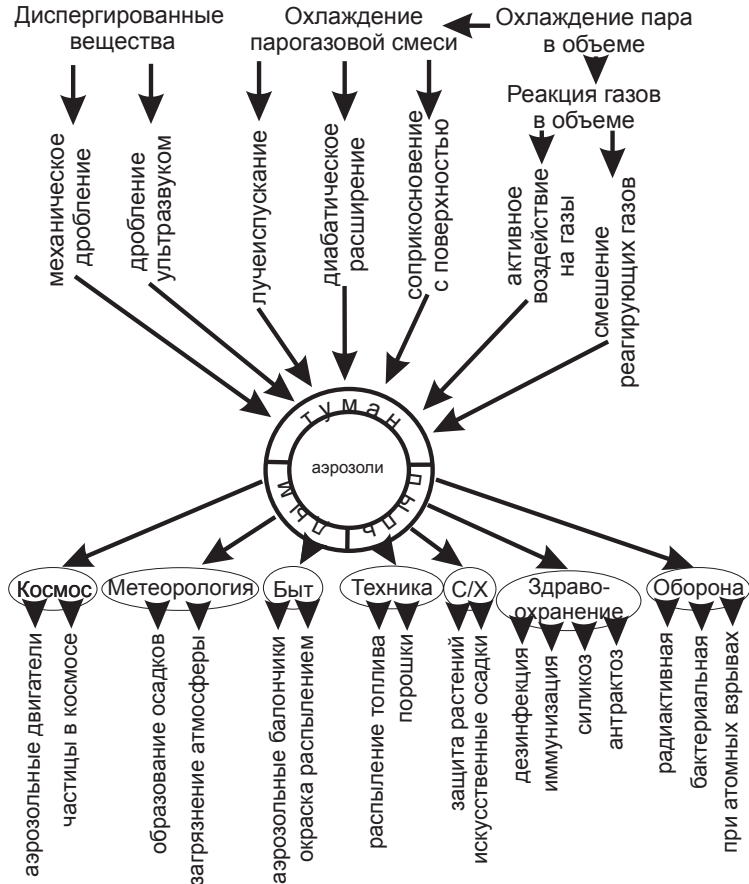


Рис. 59. Условия образования и значения аэрозолей

Таблица 15

Типы аэрозолей и размер их частиц

Аэрозоль	Размер частиц, м
Туман	$5 \cdot 10^{-3}$
Слоистые облака	$10^{-3} - 10^{-4}$
Дождевые облака	$10^{-2} - 10^{-3}$
Табачный дым	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$
Топочный дым	$10^{-2} - 10^{-5}$

Оптические свойства аэрозолей подчиняются тем же законам, что и свойства лиозолей. Однако вследствие большой разницы в плотности и в показателях преломления твердой частицы и воздуха светорассеяние в аэрозолях проявляется значительно ярче.

Из всех аэрозолей наибольшей способностью рассеивать и отражать свет обладает дым P_2O_5 . Сжигание фосфорного ангидрида создает мощную дымовую завесу, и в военном деле маскирующая способность P_2O_5 принимается за единицу.

К молекулярно-кинетическим свойствам аэрозолей относятся:

1. **Термофорез** — явление удаления частиц от поверхности нагретых тел.

2. **Термопреципитация** — осаждение твердых частиц на холодных участках системы.

3. **Фотофорез** — передвижение частиц при одностороннем освещении. Непрозрачные частицы сильнее нагреваются с освещенной стороны и поэтому удаляются от источника света, т. е. проявляют положительный фотофорез, прозрачные частицы сильнее нагреваются с противоположной стороны и поэтому приближаются к источнику света, проявляя отрицательный фотофорез.

Установлено, что поверхность частиц аэрозоля несет электрический заряд, равномерно распределенный по среде. Частицы аэрозолей металлов и их оксидов обычно заряжаются отрицательно, частицы неметаллов и их оксидов — положительно. Например, положительно заряженные частицы в аэрозолях: SiO_2 , P_2O_5 , $NaCl$, угля, крахмала; отрицательно заряженные: Fe_2O_3 , MgO , ZnO , мука. Частицы с одинаковым зарядом отталкиваются, с противоположным — притягиваются.

Расчеты показывают, что заряд частицы аэрозоля обычно очень мал и редко превышает элементарный электрический заряд ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл)

более чем в 10 раз. Если же частица проявляет способность к адсорбции определенного вида, то этот заряд может иметь большую величину. Например, на межфазной границе аэрозолей влаги и снега образуется положительный электрический потенциал порядка 250 мВ. В больших объемах атмосферного аэрозоля происходит разделение частиц по размеру, а следовательно, и по электрическому потенциалу — заряду. В результате этого электронейтральность облака нарушается и в нем возникают мощные электрические поля. При этом нижняя часть облака несет отрицательный заряд, а верхняя — положительный. В результате происходит грозовой разряд.

Аэрозоли являются весьма *агрегативно-неустойчивыми системами* вследствие того, что электрический заряд частиц обычно невелик, а иногда практически равен нулю. Частицы аэрозоля окружены не жидкостью, а газом. Расклинивающее действие газа не проявляется. Поверхностное натяжение на границе частиц с газом всегда очень велико, и это способствует коалесценции капелек жидкости или слипанию твердых частиц, т. к. свободная поверхностная энергия при этом понижается.

Аэрозоли непрерывно и самопроизвольно коагулируют. Частицы любого вещества при соприкосновении сливаются или слипаются, аэрозоль постепенно становится все более грубым и наконец выпадает в виде хлопьев. Коагуляция очень многих аэрозолей подчиняется простой зависимости:

$$1/n - 1/n_0 = kt,$$

где n — число частиц в 1 см^3 в некоторый момент t ; n_0 — число частиц в 1 см^3 в момент образования аэрозоля; k — константа коагуляции.

Скорость коагуляции соответствует зависимости

$$dn/dt = kn^2.$$

Из этой формулы видно, что когда концентрация аэрозолей велика, коагуляция протекает с большей скоростью, но затем быстро падает. Очень часто ставится задача:

- очистки газов или воздуха;
- улавливания ценных продуктов, содержащихся в выбросах предприятий;
- искусственного дождевания или рассеивания облаков и тумана.

Для разрушения аэрозолей применяются такие методы, как изменения скорости и направления потока аэрозоля, фильтрация, воздействие ультразвуком, действие электрического поля (рис. 60).

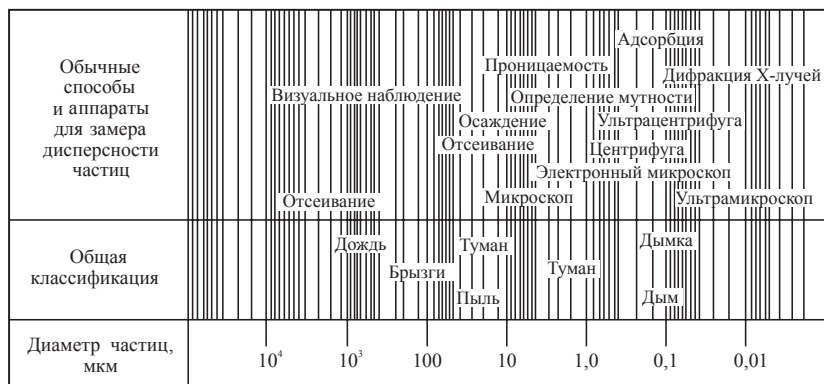


Рис. 60. Классификация, способы измерения дисперсности и промышленные методы и аппараты для выделения аэрозолей

5. ТВЕРДОФАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ

К твердофазовым относят процессы, протекающие при взаимодействии твердых веществ (часто в виде порошков) без участия жидкой фазы. Твердофазовые процессы протекают очень медленно, интенсифицируются их нагреванием. Перенос вещества в твердофазовых реакциях определяется диффузией атомов, молекул и ионов.

5.1. Диффузия при реакциях в твердой фазе

Диффузия — самопроизвольный процесс переноса вещества, приводящий к установлению равновесного распределения концентраций в результате беспорядочного теплового движения молекул, атомов и ионов в газах, жидкостях и твердых телах.

По закону Фика скорость процессов диффузии через плоский слой характеризуется *коэффициентом диффузии* D по зависимости:

$$dc/d\tau = d/dx [D dc/dx],$$

где c — концентрация диффундирующего компонента; τ — время диффузии; x — направление, вдоль которого определяется скорость при градиенте концентрации dc/dx .

Коэффициент диффузии характеризует массоперенос вещества:

$$D = \lambda' / c' \rho_0,$$

где λ' — коэффициент массопереноса; c' — массоемкость тела; ρ_0 — плотность тела.

Коэффициент диффузии резко возрастает с повышением температуры:

$$D = D_0 e^{-Q_1/kT},$$

где Q_1 — энергия активации диффузии.

Диффузионные процессы, протекающие в твердых телах, отличаются большим разнообразием. Различают: *самодиффузию* — перемещение собственных элементов кристаллической решетки, и *гетеродиффузию* — перемещение примесных чужеродных элементов. В зависимости от направления перемещения различают:

- объемную диффузию (в глубину решетки);
- диффузию вдоль граней или дефектов решетки;
- поверхностную диффузию (по внешней поверхности зерна).

Поверхностная диффузия обычно протекает легче, с меньшей затратой энергии, чем объемная и граничная диффузии.

Направление диффузионного потока можно определить *правилом Сена*, указывающим, что скорость диффузии будет больше в направлении того тела, в котором межатомное расстояние больше, т. е. в направлении тела с меньшей плотностью (табл. 16). На направление диффузионного потока оказывают влияние заряды и радиусы ионов, степень их поляризации. Я. И. Френкель и Я. Е. Гегузин предложили следующие вероятные механизмы перемещения диффузии атомов в кристаллическом веществе.

Таблица 16

Правило Сена

Элемент	r , нм	Элемент	r , нм	Направление диффузии
Au	0,288	Pb	0,348	Au→Pb
Fe	0,254	C	0,150	C→Fe

Простой обменный механизм — непосредственный обмен местами двух атомов (1) или, что более вероятно, *кольцевой механизм* (2), при котором одновременно перемещается несколько атомов, распо-

ложенных в виде замкнутого кольца (рис. 61). Обмен местами двух атомов мало вероятен энергетически, поскольку нужны значительные затраты на деформацию решетки, необходимую для обмена атомов друг с другом.

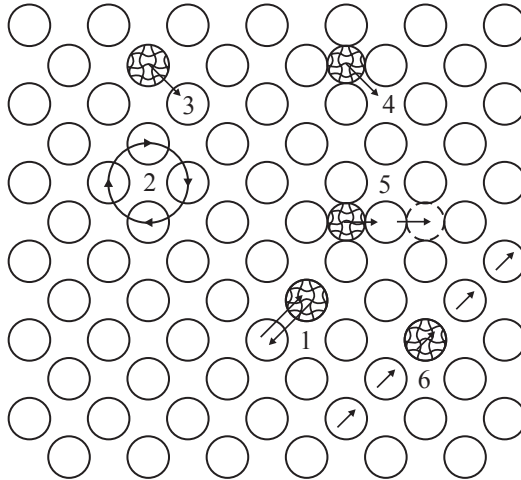


Рис. 61. Возможные механизмы диффузии в твердых растворах замещения:
1 — простой обменный; 2 — циклический обменный или кольцевой; 3 — вакансионный; 4 — простой междоузельный; 5 — междоузельный механизм вытеснения; 6 — краудионный

Вакансионный механизм — перемещение атомов из узла решетки в расположенные рядом вакансии (3). Скорость диффузии по этому механизму возрастает с увеличением дефектов кристаллической решетки (вакансий).

Простой междоузельный механизм — перемещение атомов по междоузлиям (4). При образовании дефектов решетки, по Френкелю, атомы переходят из узла решетки в междоузлие и могут перемещаться из одного междоузлия в другое. Подвижность такого рода характерна для твердых растворов внедрения. Одним из вариантов этого механизма является так называемый «эстафетный» механизм, когда атом, находящийся в междоузлии, переходит в нормальный узел, выталкивая находящийся там атом в новое междоузлие (5). Этот тип переме-

щения может наблюдаться тогда, когда прямое перемещение из одного междоузлия в другое энергетически невыгодно.

Краудсионный механизм — это механизм уплотнения атомов, когда на n позициях располагается $(n+1)$ и более атомов (6), т. е. происходит сближение атомов в целом, что выгоднее, чем образование других дефектов.

5.2. Механизм и последовательность реакций в твердом состоянии

При взаимодействии частиц в твердой фазе реакция протекает сначала по поверхности раздела фаз и зависит от пространственного расположения, в результате образуются фазы переменного химического состава. По Г. Ф. Хюттигу, процесс взаимодействия реагентов в смеси разделяется на шесть основных периодов:

1. **Прикрывание** — соприкосновение зерен и образование первичных продуктов, затрудняющих доступ реагента к местам взаимодействия.

2. **Активирование** — образование оболочек из ионов более подвижного компонента на поверхности зерен менее подвижного компонента.

3. **Дезактивация** — уменьшение поверхности частиц в образовавшихся оболочках в результате усиления их связи с решеткой покрываемого компонента и насыщения поверхности частиц этого компонента.

4. **Второе активирование** — начало диффузии более подвижного компонента внутрь решетки менее подвижного компонента.

5. **Образование кристаллического продукта** реакции, решетка которого имеет много дефектов структуры.

6. **Залечивание дефектов** решетки образовавшегося соединения.

В некоторых случаях взаимодействия твердых тел зафиксированы не все перечисленные периоды.

Исследование процессов образования новой фазы при реакциях в твердой фазе показало, что важной стадией является возникновение и *скорость роста зародышей* кристаллического новообразования. В целом процесс заключается в образовании начальных центров реак-

ции, развитию в них устойчивых ядер продукта и пространственного роста образовавшихся ядер с созданием границы между старой и новой фазами. Возникновение и рост зародышей новой фазы, а следовательно, и скорость протекания твердофазовых реакций в значительной мере определяются наличием или образованием при нагревании дефектов кристаллической решетки, снижающих энергию активации диффузии и облегчающих ее протекание.

Основные положения о механизме и специфических особенностях протекания реакций в кристаллических твердых телах сформулированы Г. Тамманом и Д. А. Хедвалом. Они сводятся к следующему:

1. Реакции, возникающие при нагревании смесей кристаллических веществ, протекают за счет непосредственного взаимодействия между зернами. Роль жидких и газообразных веществ в этих реакциях исключается.

2. Реакции между твердыми веществами являются экзотермическими, т. е. идут с выделением теплоты.

3. Достижение равновесия в системах практически невозможно.

4. Температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагируемых веществ и температуре их спекания.

5. При полиморфном превращении одного из компонентов при относительно низкой температуре химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого полиморфного превращения.

Многочисленными исследованиями, в том числе К. Вагнера, П. Л. Будникова, А. С. Бережного, А. М. Гинстлинга, В. Ф. Журавлева, Н. А. Торопова, установлено, что в общем случае процесс физико-химических превращений в смеси твердых веществ может включать в себя и такие основные элементарные процессы, как:

- возникновение дефектов, разрыхление кристаллической решетки;
- перестройку решетки вследствие полиморфных превращений;
- образование и распад твердых растворов;
- диффузию внешнюю, внутреннюю, поверхностную;
- спекание, «отдых» — залечивание дефектов решетки, рекристаллизацию, плавление, растворение;
- кристаллизацию, возгонку, диссоциацию;
- собственно химическое взаимодействие.

Последовательность реакций в твердой фазе. Особенностью многих реакций, протекающих в системах кристаллических тел, является ступенчатость; процесс образования конечного продукта происходит через несколько стадий. Исследования П. С. Мамыкина, Н. А. Торопова и др. показали, что последовательность образования промежуточных продуктов не зависит от соотношения исходных компонентов. Как правило, первичным продуктом взаимодействия является соединение, имеющее наиболее высокую температуру плавления (кристаллизации). Далее это соединение реагирует с одним из компонентов исходной смеси с образованием нового промежуточного соединения, и так вплоть до образования конечного продукта. Пример ступенчатого хода реакции ряда бинарных оксидов приведен в табл. 17.

Таблица 17

Промежуточные продукты взаимодействия ряда оксидов

Система	Молекулярные соотношения оксидов в образующихся соединениях	Первичный продукт взаимодействия оксидов
CaO-Al ₂ O ₃	3:1, 12:7, 1:1, 1:2, 1:6	CaOAl ₂ O ₃
CaO-Fe ₂ O ₃	2:1, 1:1, 1:2	2CaOFe ₂ O ₃
CaO-SiO ₂	3:1, 2:1, 3:2, 1:1, 1:2	2CaOSiO ₂

В качестве примера рассмотрим взаимодействие оксидов CaO и SiO₂, взятых в соотношении 1:1. В качестве первичного продукта образуется двухкальциевый силикат 2CaOSiO₂, затем появляется трехкальциевый дисиликат (3:2), на последующих стадиях процесса — метасиликат кальция (1:1) (см. рис. 62).

Изменение концентрации образующихся соединений приведено на рис. 62, б. Двухкальциевый силикат насыщается оксидом кальция с образованием 3CaOSiO₂, обогащение его кремнеземом приводит к образованию CaOSiO₂. За счет диффузии CaO и SiO₂ последовательно увеличивается содержание CaOSiO₂, содержание остальных фаз уменьшается. Рассмотренный процесс имеет сложный характер.

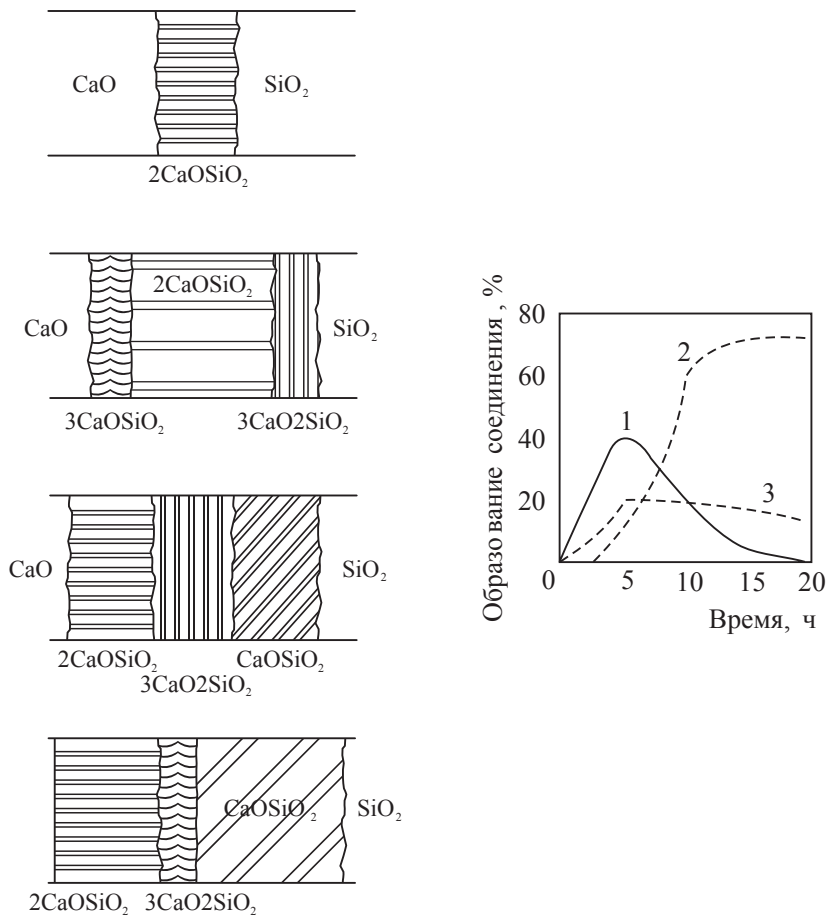


Рис. 62. Последовательность образования соединений в смеси $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (l: l):

1 — Ca_2SiO_4 ; 2 — CaSiO_3 ; 3 — $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

5.3. Кинетика твердофазовых реакций

Начало исследований кинетики твердофазовых реакций было положено работами Г. Таммана, который установил, что скорость роста слоя продукта в изотермических условиях может быть выражена дифференциальным уравнением

$$dx/d\tau = K_1/\tau \text{ при } T = \text{const} \quad (33)$$

или

$$x = K_1 \ln \tau + C, \quad (34)$$

где x — слой продукта реакции; τ — время; K_1 — константа; C — постоянная.

В. Яндер, на основании I закона Фика, предположил, что:

- лимитирующая стадия твердофазового процесса — диффузия реагента через слой продукта взаимодействия;
 - диффузионный слой на поверхности зерен является плоским.
- За основу было взято уравнение

$$dx/d\tau = K_2/x. \quad (35)$$

После интегрирования выражения $x dx = K_2 d\tau$ получили:

$$x = K_2 \sqrt{\tau} \text{ или } x^2 = K_2 \tau. \quad (36)$$

Для описания кинетики реакций можно комбинировать уравнения (33) и (35):

$$dx / d\tau = K_3 / x\tau. \quad (37)$$

После интегрирования выражения $x dx = K_3 \tau^{-1} d\tau$ получаем:

$$x^2 = K_3 \ln \tau. \quad (38)$$

Из уравнений (36) и (38) следует параболический закон роста толщины слоя продукта от τ или $\ln \tau$.

В. Яндер предпринял попытку связать толщину слоя продукта со степенью превращения одного из компонентов. Пусть вещество В диффундирует в шарообразную частицу А, продукт взаимодействия АВ имеет толщину x (рис. 63).

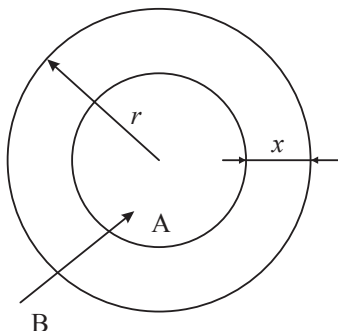


Рис. 63. Схема твердофазовой реакции между компонентами А и В, по В. Яндеру:

r — начальный радиус частиц компонента А;
 x — толщина слоя продукта реакции

В любой момент времени геометрический объем непрореагировавшего продукта составит

$$V = 4/3 \pi (r - x)^3. \quad (39)$$

Этот объем может быть выражен как

$$V = 4/3 \pi r^3 (l - G), \quad (40)$$

где G — доля объема прореагировавшего материала.

Отсюда

$$4/3 \pi (r - x)^3 = 4/3 \pi r^3 (l - G).$$

Решая уравнение относительно толщины слоя x , получаем

$$x = r(1 - \sqrt[3]{1 - G}).$$

Подставим значения x в уравнение (36), получим уравнение Яндера:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - G})^2 = K_{\text{я}} \tau, \quad (41)$$

где $K_{\text{я}}$ — константа скорости твердофазовой реакции по Яндеру.

В координатах $(1 - \sqrt[3]{1 - G})^2$ и τ зависимость описывается уравнением прямой линии, тангенс угла наклона которой соответствует константе скорости по Яндеру. Уравнение Яндера применимо при $G = 0,2-0,4$ из-за того, что формально перенесены закономерности протекания твердофазовых реакций в плоских слоях на случай сферической диффузии.

А. М. Гинстлинг и Б. И. Броунштейн, используя основные положения Яндера, исключили параболический закон роста слоя продукта, но также ввели одностороннюю диффузию вещества В в сферическое зерно А (рис. 64).

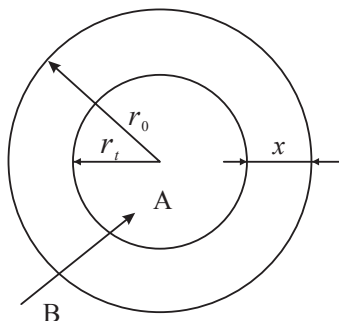


Рис. 64. Схема твердофазовой реакции между компонентами А и В по Гинстлингу-Броунштейну:

r_0 и r_t — радиус частиц компонента А в начальный момент времени и в момент t соответственно; x — толщина слоя продукта реакции

В этом случае

$$dx / d\tau = K_r l / (x r_\tau / r_0) = K_r r_0 / (r_0 - x). \quad (42)$$

Интегрированием этого выражения и после замены толщины продукта x на степень превращения G получили уравнение Гинстлинга-Брунштейна:

$$l - 2 / 3G - (l - G)^{2/3} = K_r \tau. \quad (43)$$

В. Ф. Журавлев с сотрудниками на основе уравнения Яндера рассчитали кинетику, исходя из того, что скорость процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта (как и у Яндера) и прямо пропорциональна доле диффундирующего компонента, не вступившего в реакцию:

$$(\sqrt[3]{1 - G} - 1)^2 = K_{\text{ж}} \tau. \quad (44)$$

Это уравнение учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции.

Для описания твердофазовых реакций в вязущих веществах применяют уравнение Колмогорова-Ерофеева:

$$\alpha^m = 1 - e^{-K\tau}, \quad (45)$$

где α — доля прореагировавшего вещества; m — число стадий образования соединения.

5.4. Влияние технологических факторов на скорость твердофазовых реакций

Активирование исходных компонентов. Реакционная способность определяется прежде всего химическим и кристаллохимическим строением исходных компонентов твердофазовых реакций.

Ю.Д. Третьяков сформулировал условия активации сырьевых материалов. Мерой активности компонентов следует считать избыток свободной энергии в веществе. Избыток такой энергии создается вкладом различных структурных несовершенств — дефектами кристаллической решетки, микронапряжениями, увеличениями поверхностной энергии.

В настоящее время широко используются исходные оксидные материалы, полученные химическими методами синтеза: соосаждением из карбонатных, оксалатных, нитратных и других растворов, сублимацией при низких температурах. В результате порошкообразные материалы обладают максимальной химической активностью. Скорость химической реакции резко возрастает, а температура получения новых соединений и материалов значительно снижается.

Влияние дисперсности реагирующих веществ. Уменьшение размера реагирующих зерен:

- увеличивает площадь поверхности и величину поверхностной энергии;
- увеличивает скорость растворения, возгонки, диссоциации;
- уменьшает толщину слоя продуктов на поверхности зерен, тем самым увеличивает скорость диффузии атомов через этот слой.

Уменьшение размера зерен осуществляют сухим и мокрым помолом, химическим соосаждением, нанотехнологией, что приводит к снижению температуры начала взаимодействия и более полному протеканию твердофазовых реакций.

При спекании оксидных материалов известен закон размеров:

$$R_1 / R_2 = \tau_1 / \tau_2, \quad (46)$$

где R_1, R_2 — размеры реагирующих частиц; τ_1, τ_2 — время, необходимое для их спекания.

Тонкодисперсные частицы спекаются быстрее, чем грубодисперсные.

Влияние температуры. Коэффициент диффузии и константа скорости твердофазовой реакции возрастают от температуры по экспоненциальной зависимости:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}; \quad K = A e^{-Q/RT}, \quad (47)$$

где D — коэффициент диффузии; K — константа скорости реакции; Q — энергии активации процесса; D_0 , A — предэкспоненциальные множители.

Энергию активации процесса определяют из логарифмической зависимости уравнений (47):

$$\ln D = \ln D_0 - Q / RT.$$

В координатах $\ln D - T^{-1}$ по наклону прямой линии оценивают численные значения кажущейся энергии активации процесса твердофазовой реакции. По характеру изменений константы скорости реакции можно судить о механизме твердофазовой реакции, которая может проходить в кинетическом, диффузионном режимах или переходить с одного на другой (рис. 65).

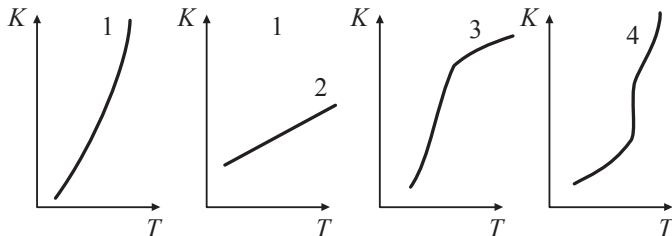


Рис. 65. Характер изменения скорости реакции от температуры в различных условиях (K — константа скорости реакции; T — температура):

- 1 — область химической кинетики; 2 — диффузионная область; 3 — постепенный переход из 1 в 2; 4 — относительно резкий переход из 2 в 1

Твердофазовые процессы протекают при изготовлении многих видов строительных материалов: при обжиге и спекании строительной керамики, фарфора, фаянса, технической керамики и огнеупоров.

Большую роль твердофазовые процессы играют в производстве вяжущих веществ: извести, гипса, портландцемента и его разновидностей.

6. ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Спекание — это процесс получения прочного камневидного тела из порошков при воздействии высоких температур. Спекание широко применяется в технологии керамики, огнеупоров, получении портландцементного клинкера и др.

С физико-химической точки зрения, спекание — самопроизвольный процесс уменьшения свободной энергии порошкообразного тела при нагреве. Внешними признаками спекания являются уменьшение размеров тела (огневая усадка), уменьшение пористости, увеличение объемной плотности. При спекании происходит ряд внутренних превращений:

- исчезновение и укрупнение (коалесценция) пор;
- образование и рост (рекристаллизация) кристаллов;
- образование новых соединений и твердых растворов;
- полиморфное превращение соединений;
- изменение дефектности кристаллических решеток.

При спекании всегда увеличивается прочность изделий, изделие приобретает ряд необходимых эксплуатационных свойств.

Общим вопросом спекания являются понятия о температуре обжига и температуре спекания. Под *температурой обжига* понимают тот интервал максимальных температур нагрева, в котором формируются требуемые стандартами основные эксплуатационные свойства. Так, при обжиге кирпича нижняя температурная граница оценивается при достижении кирпичом марки М75, верхняя температурная граница — по достижении водопоглощения не более 6–8 %.

За *температуру спекания* принимают ту температуру, при которой водопоглощение образца не превышает 5 %.

Тамман предложил оценивать относительную температуру спекания как функцию температуры плавления:

$$Q = T_{\text{спек}} / T_{\text{пл}}; \quad T_{\text{спек}} = QT_{\text{пл}},$$

где $T_{\text{спек}}$, $T_{\text{пл}}$ — абсолютные температуры спекания и плавления.

Относительная температура спекания, по Тамману, зависит от энергии кристаллической решетки (рис. 66), возрастая с ростом прочности химических связей в кристаллической решетке.

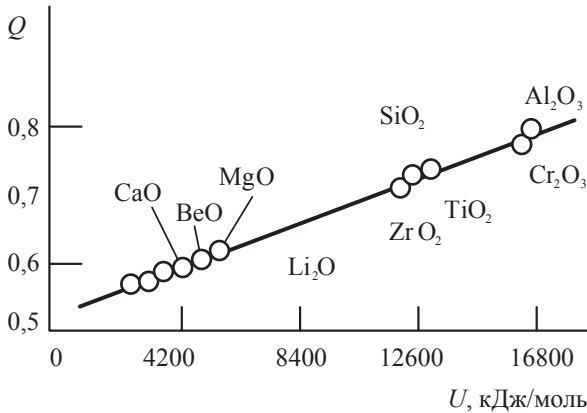


Рис. 66. Зависимость относительной температуры спекания от энергии кристаллической решетки U

В зависимости от состава взаимодействующих фаз спекание разделяют на спекание в твердой фазе, спекание с участием жидкой и газовой фазы. Все известные теории спекания рассматриваются как диффузионные процессы. В изучении механизмов спекания большой вклад внесли Я. И. Френкель, Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, Г. Кучинский, У. Д. Кингери, Р. Л. Коубл и др.

6.1. Теории твердофазового спекания

Диффузионно-вакансионный механизм переноса массы при спекании (теория Б. Я. Пинеса). Б. Я. Пинес представил пору в спекающемся кристалле как гигантское скопление вакансий. Изменение кон-

центраций вакансий вблизи поры и в объеме кристалла описывается уравнением

$$\Delta\xi_R = 2\sigma / R \quad V / (kT\xi_0),$$

где σ — энергия поверхностного натяжения кристалла на границе «твердое тело — газ»; R — радиус поры; V — объем, приходящийся на одну вакансию; ξ_0 — концентрация вакансий вблизи плоской поверхности.

По Б. Я. Пинесу, вследствие разности концентраций вакансий создается градиент концентраций вакансий, который является движущей силой диффузии вакансий (т. е. поры) в объем кристалла и диффузии атомов или ионов в обратном направлении (рис. 67). По Б. Я. Пинесу, «пора испаряется в кристалл», и атомы или ионы кристалла заполняют пору. Теория Б. Я. Пинеса не объясняет процесса усадки материала при спекании. Диффузионно-вакансионный механизм спекания характеризуется малыми скоростями твердофазового перемещения материала.

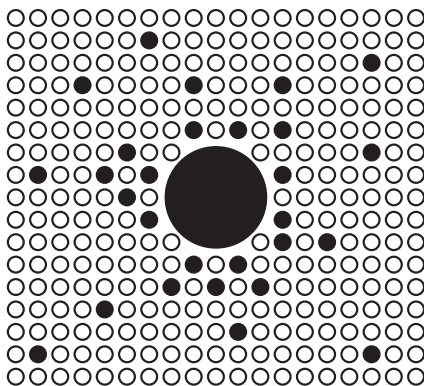


Рис. 67. Распределение вакансий (зачерненные кружки) вблизи поры

Спекание как диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения (теория Я. И. Френкеля). Движущими силами спе-

кания, по Я. И. Френкелю, являются силы избыточного капиллярного давления, возникающего на искривленных поверхностях, равные σ/R , где σ — поверхностное натяжение, R — радиус частицы. Под действием поверхностных капиллярных сил множества частиц тело может течь без нарушения его сплошности (рис. 68). В результате диффузионно-вязкого течения происходит самосогласованное движение границ зерен без нарушения сплошности. Плоскости скольжения частиц содержат повышенное количество дефектов, в т. ч. дислокаций. Наличие на поверхности кристаллов ПАВ понижает поверхностную энергию, приводит к облегчению ползучести (эффект Ребиндера) кристаллов.

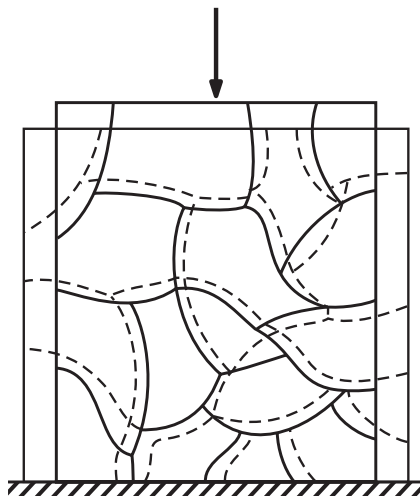


Рис. 68. Схема преобразования формы зерен в поликристаллическом образце в процессе диффузионной ползучести под влиянием сжимающегося усилия (указано стрелкой)

Новая теория спекания «in situ». Эта теория описана Я. Е. Гегузиным в монографии «Физика спекания». Спекание и огневая усадка материала протекают благодаря двум согласованным процессам:

1. Взаимному приспособлению формы и расположения частиц к той полости, которую частице энергетически выгодно занять среди других частиц.

2. Взаимного граничного скольжения частиц.

Таким образом, усадка есть следствие перемещения целых макроскопических частиц, а не отдельных атомов. Наибольшая скорость усадки наблюдается в режиме нагрева при сравнительно низких температурах ($0,7\text{--}0,8 T_{\text{спек}}$). Такому перемещению целых макрочастиц способствуют меняющиеся градиенты температур, циклическое спекание, спекание в переменном электрическом и магнитном полях. В результате такого спекания происходит процесс, называемый «спеканием постукиванием» — спеканием «in situ» (на месте).

Твердофазовое спекание. Последовательность процессов спекания разделяется на четыре стадии:

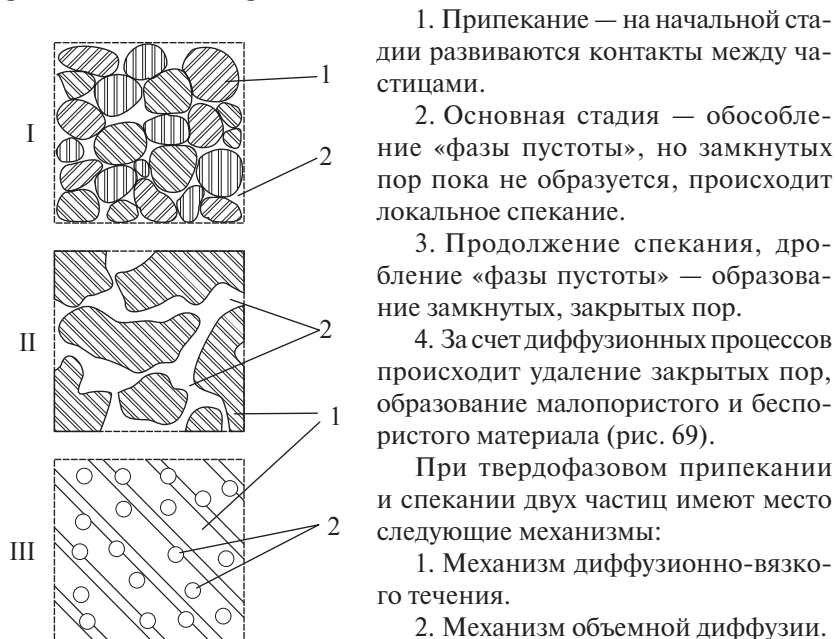


Рис. 69. Стадии процесса спекания (1 — твердая фаза; 2 — поры):

I — припекание; II — основная стадия; III — образование закрытых пор и их зарастание

1. Припекание — на начальной стадии развиваются контакты между частицами.

2. Основная стадия — обособление «фазы пустоты», но замкнутых пор пока не образуется, происходит локальное спекание.

3. Продолжение спекания, дробление «фазы пустоты» — образование замкнутых, закрытых пор.

4. За счет диффузионных процессов происходит удаление закрытых пор, образование малопористого и беспористого материала (рис. 69).

При твердофазовом припекании и спекании двух частиц имеют место следующие механизмы:

1. Механизм диффузионно-вязкого течения.

2. Механизм объемной диффузии.

3. Механизм поверхностной диффузии.

4. Механизм испарения-конденсации.

5. Механизм горячего прессования.

Движущей силой всех этих механизмов является разность концентраций вакансий над вогнутой поверхностью шейки и выпуклой поверхностью частиц. Вещество течет в обратном направлении, и шейка растет (рис. 70).

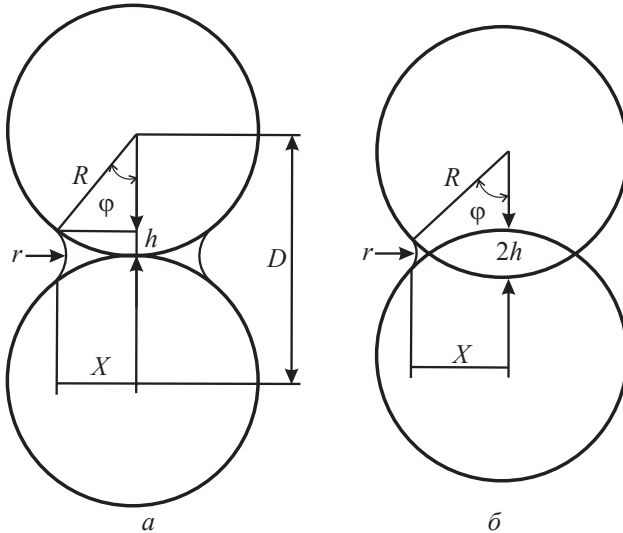


Рис. 70. Геометрия контактного перешейка:

a — расстояние между центрами крупинок неизменно; $б$ — расстояние между центрами крупинок уменьшается

Время спекания и припекания зависит от размера частиц: время спекания уменьшается с уменьшением размера частиц (закон размеров):

$$\tau_2 = k^n \tau_1 = R_2 / R_1 \tau_1,$$

где k^n — константа скорости спекания; $n = 1$ при вязком течении; $n = 2$ при механизме испарения-конденсации; $n = 3$ при объемной диффузии; $n = 4$ при поверхностной диффузии.

Спекание двух взаимно нерастворимых тел протекает по законам гетеродиффузии (рис. 71). Частицы вещества с большей поверхностной энергией, большей температурой плавления, более твердые покрываются веществами с меньшей поверхностной энергией, более легкоплавкими.

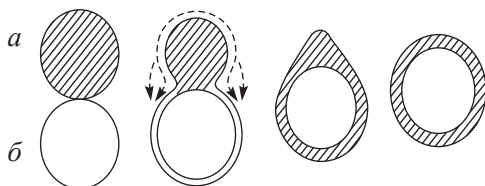


Рис. 71. Схематическое изображение этапов припекания крупинок из взаимонерастворимых веществ при выполнении условия $\sigma_A > \sigma_B$

Перенос массы вещества при твердофазовом спекании осуществляется в основном диффузионным путем. Поверхностная диффузия характеризуется небольшой энергией активации и протекает при сравнительно низких температурах, в то время как объемная диффузия интенсивно протекает при высоких температурах. Перенос вещества по поверхности не приводит к уплотнению и усадке спекаемого материала.

6.2. Спекание с участием жидкой и газовой фаз

Жидкая фаза на контакте твердых частиц возникает вследствие плавления примесей, образования легкоплавких эвтектик и др. Жидкая фаза распространяется по поверхности твердой фазы с помощью двух механизмов: поверхностной диффузии и растекания.

Спекание идет лучше, когда жидкая фаза хорошо смачивает поверхность твердой фазы, имеет малую вязкость и когда твердая фаза может растворяться в жидкой фазе. Растеканию жидкости способствует шероховатость твердых частиц.

В результате между двумя спекающимися частицами образуется жидкая манжета (см. рис. 72), которая стягивает частицы за счет ка-

пиллярных сил кривизны манжеты и сил поверхностного натяжения. Приведенная капиллярная сила, стягивающая две частицы, описывается формулой

$$F'_{\text{кап}} = k\sigma\pi R \cos\theta,$$

где k — коэффициент, равный 2–4; σ — поверхностное натяжение; R — радиус частицы; θ — угол смачивания.

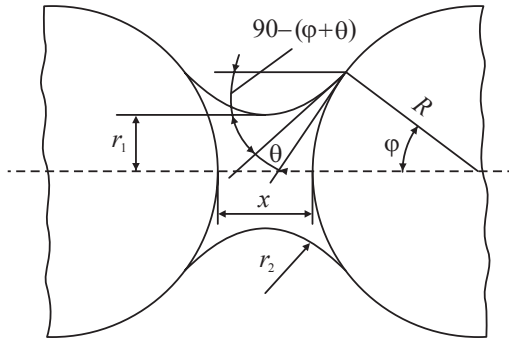


Рис. 72. Схема контакта двух сферических крупинок, разделенных жидкой манжетой, θ — краевой угол смачивания

Спекание с участием жидкой фазы протекает интенсивнее, чем твердофазовое. Диффузия вещества с участием жидкой фазы резко ускоряется. Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между частицами, облегчает перемещение частиц, приводит к уплотнению материала. Полное уплотнение частиц происходит при образовании 30–35 % жидкой фазы по объему. В жидкой фазе протекают процессы растворения и кристаллизации новообразований из раствора. На заключительной стадии спекания самой жидкой фазы может не быть. В результате взаимодействия с твердыми фазами в ней происходит кристаллизация, образование твердых растворов и т. п. Поэтому часто для облегчения спекания в состав шихт для образования жидкой фазы вводят легкоплавкие добавки.

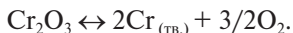
Спекание с участием газообразной фазы. Газовая среда, в которой производят спекание, обжиг материала, подразделяется на:

- восстановительную при содержании кислорода до 1 %;
- нейтральную — 1,5–2 % кислорода;
- сильно окислительную — до 10 %.

Кроме того, техническую керамику и металлы спекают в вакууме, чистых газовых средах, содержащих азот, аммиак, водород и др. Эти газовые фазы не содержат кислород. В воздушных средах с недостатком кислорода содержится повышенное количество оксида и диоксида углерода.

Большинство строительных материалов содержат оксиды металлов и их оксидные соединения. При обжиге в газовой среде с недостатком кислорода кислород с поверхности твердой фазы будет диффундировать в газовую среду, образуя кислородные вакансии в материале. Чем меньше кислорода в газовой среде, чем больше концентрация вакансий в оксиде, тем больше дефектность кристаллической решетки материала, тем быстрее пойдет спекание. Этим широко пользуются при спекании тугоплавких и огнеупорных оксидных материалов, таких как Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.

Например, оксид хрома при обжиге диссоциирует по реакции:



Константа скорости реакции равна:

$$K = [\text{Cr}_{(\text{тв.})}]^2 [\text{O}_2]^{3/2}.$$

Тогда парциальное давление кислорода над оксидом составит:

$$P_{\text{дис}}\text{O}_2 = K^{2/3} [\text{Cr}]^{-4/3}.$$

Уменьшение в газовой фазе кислорода способствует диссоциации оксида хрома, увеличению вакансий кислорода в оксиде и увеличению диффузионной подвижности элементов кристаллической решетки. На воздухе при атмосферном давлении оксид хрома не спекается даже при 1750 °С, а в вакуумной печи он спекается уже при 1400 °С. Керамику на основе Al_2O_3 спекают в аммиачных и водородных печах.

При спекании материала в газовой среде могут проходить процессы испарения вещества, особенно с выпуклых поверхностей частиц,

перенос вещества через газовую среду и осаждение на вогнутых поверхностях частиц. Такой механизм переноса вещества называют испарением — конденсацией.

6.3. Коалесценция пор и рекристаллизация зерен. Ускорение спекания

Перед спеканием сформированный материал содержит большой объем пор (иногда до 90 %), что соответствует большому запасу свободной, поверхностной энергии. В спекаемом материале убыль свободной энергии может быть реализована двумя путями:

- Залечиванием, исчезновением отдельных пор, уменьшением их объема. Этот процесс сопровождается усадкой и повышением объемной плотности материала.
- Уменьшением суммарной поверхности пор за счет их укрупнения при неизменном общем объеме пор. Этот процесс называется **коалесценцией** пор.

Исчезновение пор показано на рис. 73, на котором приведены разные соотношения между размерами пор и средним расстоянием стока вакансий (по Б. Я. Пинесу, пора — это скопление вакансий).

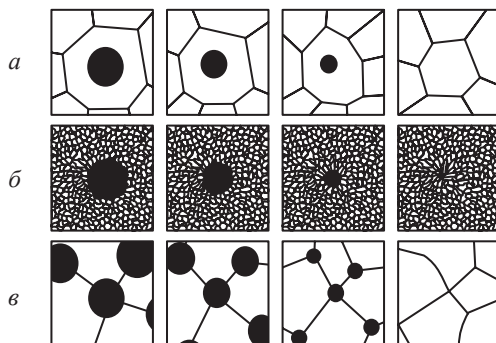


Рис. 73. Схемы «залечивания» изолированной поры по Гегузину, где γ — отношение радиуса пор к расстоянию до стока вакансий

$a - \gamma < 1$; $b - \gamma > 1$; $c - \gamma \sim 1$

В случае, показанном на рис. 73, *a*, расстояние стока вакансий от центра зерна к границе достаточно большое, поры, находящиеся в центре зерна, удаляются особенно трудно.

В процессе спекания одновременно идут оба процесса — удаление пор стоком на границах зерен и объединение пор — коалесценция. Оба процесса термодинамически выгодны и равновероятны. Однако удаление пор, их залечивание интенсивно протекает на начальных стадиях спекания и вблизи границ зерен. В областях, далеких от границы зерен, происходит коалесценция. Коалесценция — объединение пор с уменьшением поверхностной энергии — протекает на последней стадии спекания.

Пора как целое макроскопическое включение может перемещаться в кристаллическом теле под действием силовых полей (градиента температуры, напряжения, концентрации, электрического поля и др.). Мелкие поры «догоняют» крупные, происходит слияние пор — крупные становятся еще крупнее.

Рост зерен кристаллов при спекании. На конечных стадиях спекания наблюдается рост крупных зерен кристаллов. Движущей силой роста зерен является поверхностная энергия искривленных границ. В условиях, близких к равновесным, границы кристаллов ровные и имеют в плоском сечении шесть сторон. У зерен с меньшим числом

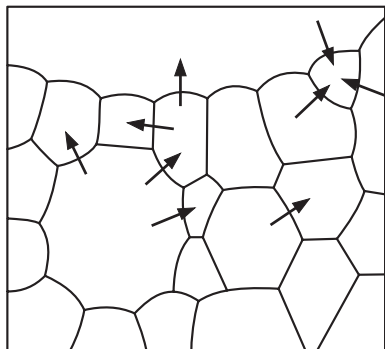


Рис. 74. Схематическое изображение поликристаллического образца по Бурке. Стрелками обозначены направления, в которых мигрируют границы

сторон границы выпуклые, у зерен с большим числом сторон (более шести) они будут вогнутыми. Границы двигаются к своим центрам кривизны, чтобы уменьшить свободную поверхностную энергию, вследствие чего зерна с числом сторон более шести увеличиваются, а зерна с числом сторон менее шести уменьшаются (рис. 74).

Происходит рост крупных зерен за счет мелких. Такой рост зерен называется *собирательной рекристаллизацией*. Скорость движения границ зерен обратно пропорциональна радиусу зерен:

$$dR / d\tau = 1 / R.$$

После интегрирования получаем:

$$R^2 - R_0^2 = K\tau.$$

Если $R_0 = \text{const}$ — начальный размер зерен, то

$$R = K'\tau^{1/2},$$

где R — радиус выросших зерен; τ — время спекания.

Теоретически рост зерен будет продолжаться до тех пор, пока образец не станет монокристаллом. Рост зерен ограничивается включениями «второй фазы» (рис. 75). Для ограничения роста зерен специально вводят вторую фазу в виде твердых высокодисперсных добавок. Тормозят рост зерен наличие пор в материале и присутствие жидкой фазы.

Технологические факторы, ускоряющие спекание. Технологические факторы, влияющие на спекание, можно подразделить на механические, теплотехнические и химические.

Механическое активирование происходит при измельчении материала, при спекании в переменном электрическом или магнитном поле.

Тепловое активирование осуществляют регулированием температуры спекания, скорости подъема температуры и газовым режимом.

Химическое активирование спекания сводится к подбору и введению химических добавок как образующих жидкую фазу, так и не образующих ее.

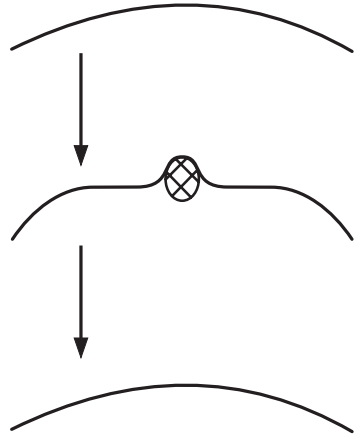


Рис. 75. Изменение конфигурации границы, столкнувшейся при движении с включением по Кингери

Спекающие добавки выбирают и оценивают их эффективность по следующим параметрам:

1. По разности электроотрицательности $\Delta\chi$ катионной добавки и основного оксида (у более активных $\Delta\chi$ больше).

2. По относительной разности ионных радиусов катиона добавки и оксида ($\Delta r/r_{\text{ок}}$). У более активных добавок эта разница меньше.

3. По разнице силы связи катионов с кислородом у добавки и основного оксида. Сила связи катиона добавки к кислороду должна быть больше, чем сила связи катиона к кислороду основного оксида.

Описанные выше требования к добавкам соответствуют принципу ориентационно-размерного соответствия. Механизм действия добавок заключается в образовании дефектных твердых растворов, образовании жидкой фазы, что создает благоприятные условия зернограничного проскальзывания зерен под действием капиллярных сил.

7. ЖИДКОЕ И СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ

7.1. Жидкое состояние

7.1.1. Плавление материалов

В ряде технологий некоторые твердые материалы могут полностью переходить в расплав (стекло, эмали, глазури, плавленые клинкера, огнеупоры) или частично плавиться с образованием жидкой фазы (фарфор, строительная керамика, портландцемент и др.).

Плавление — это процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое при нагревании. Плавление кристаллических веществ является фазовым превращением, обусловленным скачкообразным изменением их внутреннего строения и связанных с ним физико-химических свойств. Плавление — эндотермический процесс, его характеризуют скрытой теплотой плавления, которую нужно сообщить веществу, чтобы его расплавить. Эта теплота расходуется на преодоление сил взаимодействия атомов в кристаллической решетке. Соответственно кристаллизация — это процесс, обратный плавлению, он связан с выделением этой теплоты.

Характеристикой кристалла, показывающей его устойчивость к тепловым воздействиям, является *температура плавления*. Температура плавления определяется энергией кристаллической решетки и типом структуры (см. табл. 18).

С термодинамической точки зрения температура плавления связана с энтальпией $H_{пл}$ и энтропией $S_{пл}$ вещества:

$$T_{пл} = H_{пл} / S_{пл} .$$

Высокое значение $H_{\text{пл}}$ реализуется в случае, когда энергия связи между структурными единицами в решетке кристалла велика, а низкое значение энтропии $S_{\text{пл}}$ характерно для веществ с простой структурой. Этим требованиям удовлетворяют соединения типа карбидов, боридов, нитридов, силицидов, температура плавления которых достигает 4000 °С.

Таблица 18

Температура плавления ряда оксидов

Оксид	Энергия кристаллической решетки E , кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, °С	Тип кристаллической решетки
K ₂ O	2327	707	куб
Na ₂ O	2573	920	куб
CaO	3571	2587	куб
MgO	3935	2800	куб
FeO	4036	1371	куб
SiO ₂	13134	1720	гексагон
Al ₂ O ₃	15520	2053	гексагон

С позиций *молекулярно-кинетической теории* плавление — это накопление в веществе вакансий. С повышением температуры возрастает амплитуда колебаний атомов кристаллической решетки около положений равновесия. Когда амплитуда превысит среднее межатомное расстояние, атомы, ионы отрываются от регулярных позиций. С этого момента намечается переход в новое агрегатное состояние — жидкое расплавленное.

В стадии *предплавления* имеет место сильное термическое расширение веществ, обусловленное большими амплитудами колебаний атомов и разрывом части химических связей. Для этой стадии характерно накопление вакансий в кристалле, содержание которых вблизи температуры плавления может достигать 1–2 мас. %. Появление вакансий приводит к перераспределению сил химической связи между оставшимися атомами и ионами, что является причиной возникновения сил отталкивания между ними. Из-за склонности вакансий к слиянию при их скоплении образуются микроповерхности разрыва, отделяющие друг от друга отдельные блоки кристаллов. Это приводит к тому, что в момент плавления в расплав переходят не отдельные атомы и ионы, а их группировки, блоки.

Эти процессы при плавлении чисто химических веществ протекают быстро. Если с повышением температуры химические связи ослабляются постепенно, то само вещество, из которого состоит кристалл, размягчается постепенно, превращаясь сначала в очень вязкую жидкость, структура которой близка к структуре исходного твердого тела. С увеличением температуры во времени подвижность жидкости возрастает. Так ведут себя при нагревании стеклообразные вещества.

7.1.2. Гипотезы и теории строения расплавов

Наиболее известны три гипотезы строения расплавов.

1. Бездефектная (кристаллическая) жидкость Бернала. Расплав имеет структуру того кристалла, из которого он образовался. Переход кристалла в жидкость происходит без разрыва связей, в результате постепенного преодоления сил сцепления. Жидкость лишена дефектов, разрывов и дырок. Она обнаруживает лишь незначительные отклонения от геометрии кристалла, из которого образовалась, и вблизи точки плавления обладает значительной вязкостью. При переохлаждении легко образует стекла. К данному типу жидкостей относят расплавы силикатов, образующих стекла.

2. Ориентированная (микрораскристаллическая, сиботаксическая) жидкость Стюарта. Расплав содержит молекулы с высокой молекулярной массой, прочными внутримолекулярными и более слабыми межмолекулярными силами.

Группы молекул образуют упорядоченные (сиботаксические) участки, создавая определенную ориентацию. Представителем таких способных к ориентации жидкостей является расплав $(B_2O_3)_x$ ряда органических и силикатных соединений.

3. Квазикристаллическая (беспорядочная) жидкость Френкеля. Расплав состоит из скоплений ионов, структура которых динамична, поскольку они разделяются непрерывно меняющимися «щелями» (дырками, разрывами, пустотами), имеющими размеры атома. В кристаллах, образующих расплавы типа Френкеля, при нагревании происходит накопление дефектов структуры, и при достаточной температуре плавления кристаллы мгновенно плавятся. Жидкость имеет

малую вязкость. Расплавы типа Френкеля образуют многие металлы, хлориды и нитраты.

Сходство в строении жидких и твердых тел вблизи температуры плавления дает основание рассматривать расплавы, например силикатов, как жидкости, энергетические и структурные признаки которых близки к кристаллическим веществам. Поскольку кристаллические вещества состоят в основном из решеток ионного типа, то расплавы также являются ионными.

Ионная теория строения расплавов О. А. Есина и П. В. Гельда. Эта теория является современным научным представлением в области строения жидких силикатов.

Согласно этой теории, взаимное расположение атомов в твердых силикатах характеризуется более или менее плотной упаковкой атомов (ионов) кислорода, тетраэдрические пустоты которых заполнены частично такими катионами, как Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+} , Al^{3+} , а октаэдрические — катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и др. Выполнение правила радиусов Магнуса и закономерностей Полинга указывает на координационный характер решетки и на отсутствие в них замкнутых групп атомов, т. е. молекул.

Ионные расплавы, по этой теории, это диссоциированные электролиты, состоящие из ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} и др. По связи с кислородом катионы расплава подразделяются на две группы:

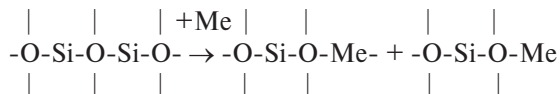
I — ионы щелочных и щелочно-земельных металлов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и железа Fe^{2+} , у которых связь с кислородом в основном ионная;

II — ионы Si^{4+} , Al^{3+} , P^{5+} , B^{3+} имеют ионно-ковалентный тип связи с кислородом.

Катионы с большой долей ковалентной связи (Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+}) образуют в расплавах комплексные кислородсодержащие анионы различной формы и размеров, как это имеет место и в кристаллах $[\text{SiO}_4]^{4-}_n$, $[\text{BO}_3]^{2-}_n$.

Степень комплексообразования в силикатных расплавах зависит от соотношения O/Si. Если соотношение O/Si = 2, то практически все вершины тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{2-}$ обобщены, при этом образуются крупные кремнийкислородные комплексы большой протяженности в трех измерениях. В таких структурах все кислороды являются «мостиковыми», связывающими тетраэдры между собой.

При введении в состав расплава оксидов металлов I и II групп таблицы элементов Д. И. Менделеева отношение O/Si увеличивается от 2 до 2,5; 3; 3,5 и 4. «Мостиковые» связи Si-O-Si частично заменяются «не мостиковыми» Si-O-Me по схеме



При этом крупные пространственные комплексы начинают дробиться. Чем больше введено катионов Me^+ , Me^{2+} , тем в большей степени будут дробиться комплексы, образуя обрывки кремнийкислородных цепочек, колец, лент, вплоть до одиночных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Чем больше энергия связи «металл-кислород», т. е. чем больше заряд и меньше радиус катиона, тем больше ионов кислорода связываются с этими катионами и меньше с кремнием. Катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} стремятся образовать с кислородом собственные координационные полиэдры. Это приводит к усложнению комплексов, в меньшей степени к дроблению.

При малом значении энергии взаимодействия Me-O ион кислорода переходит к иону Si^{4+} , которые начинают обособляться и дробиться. Таким образом, щелочные металлы Na, K в большей мере деполяризуют кремнийкислородные комплексы. Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} вызывают разрушение всех кремнийкислородных комплексов.

При наличии в расплаве ионов Al^{3+} они могут образовывать тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$, встраивающиеся в кремнийкислородные комплексы. Этому способствует присутствие щелочных металлов. Ионы Na^+ и K^+ изменяют координацию алюминия с 6 на 4. Тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$ совместно с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ образуют общие алюмокремнийкислородные комплексы. В случае введения щелочных катионов до соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ менее 1 комплексы не дробятся.

Размеры анионных комплексов зависят и от температуры. С повышением температуры комплексы дробятся, с понижением — укрупняются.

Таким образом, расплав является неоднородной жидкостью с микрогетерогенной структурой, имеющей области, обогащенные анионными комплексами и обогащенные катионами металлов и анионами

кислорода. Возникновение микрообластей неоднородных жидкостей может приводить к расслоению расплава, называемому ликвацией.

7.1.3. Свойства расплавов

Вязкость расплава. Вязкость расплава характеризует силу внутреннего трения жидкости, ее подвижность. Знание вязкости расплава важно на стадиях производства стекла (варка, выработка), вязкость жидкой фазы влияет на процессы спекания керамики, цементных клинкеров, на деформацию при нагревании и т. д.

Вязкость определяют из уравнения Ньютона:

$$F = \eta(v_1 - v_2) / xS = \eta dv / dx S,$$

где F — приложенная сила; η — коэффициент вязкости; v_1, v_2 — скорости движения двух соседних слоев; x — расстояние между слоями; dv/dx — градиент скорости движения.

Отсюда коэффициент вязкости

$$\eta = (F / S) / (dv / dx).$$

Размерность вязкости [Па·с] определяют несколькими методами, основанными на законе Стокса, — падение шарика в вязкой среде, закручивание упругой нити, истечение из калиброванного отверстия и др.

Вязкость расплавов зависит от температуры и рассчитывается по экспоненциальному уравнению

$$\eta = Ae^{E_\eta / RT},$$

где E_η — энергия активации вязкости.

Из приведенной зависимости видно, что с повышением температуры вязкость резко уменьшается.

Зависимость вязкости расплава от химического состава сложная, в целом увеличение содержания оксидов SiO_2 и Al_2O_3 в веществе увеличивает вязкость расплава. Катионы, разрушающие кремне- и алюмокислородные комплексы, способствуют уменьшению вязкости. Вязкость связана с коэффициентом диффузии соотношением

$$D\eta = \text{const},$$

из которого следует, что с уменьшением вязкости коэффициент диффузии атомов и ионов возрастает. В свою очередь коэффициент диффузии связан с подвижностью ионов и атомов уравнением Нернста-Эйнштейна

$$D = kTB,$$

где B — подвижность атома или иона; kT — фактор Больцмана.

Из приведенных зависимостей видно, что чем выше температура расплава, тем выше подвижность его структурных единиц.

Поверхностное натяжение и смачивающая способность расплавов. На поверхности любого вещества наблюдается обрыв связей структурных образований. Энергия поверхности всегда больше энергии объема. Поскольку всякая система стремится к минимуму своей свободной энергии, то система, имеющая поверхность раздела, также стремится уменьшить поверхностную энергию за счет сокращения самой поверхности. Это сокращение осуществляется за счет *сил поверхностного натяжения*, являющихся результатом действия сил поверхностной энергии.

Поверхностным натяжением σ называется сила, действующая на единицу длины тангенциально к поверхности, т. е. поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, Дж/м²:

$$\sigma = Q / S \text{ [Дж/м}^2\text{ = Н} \cdot \text{м/м} \cdot \text{м]} = [\text{Н/м}],$$

где Q — поверхностная энергия, Дж; σ — сила поверхностного натяжения; S — поверхность, м².

Очевидно, что чем больше энергия межатомной химической связи, тем больше поверхностное натяжение. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение у твердых тел значительно больше, чем у жидкостей. У тугоплавких веществ удельная поверхностная энергия выше, чем у легкоплавких.

Значения поверхностного натяжения ряда веществ варьируют в широких пределах:

- вода: $\sigma = 0,04\text{--}0,06 \text{ Дж/м}^2$;
- силикатные расплавы: $\sigma = 0,2\text{--}0,3 \text{ Дж/м}^2$;
- алмаз: $\sigma = 11 \text{ Дж/м}^2$.

Поверхностное натяжение зависит от состава и температуры. Поверхностное натяжение силикатных расплавов убывает при введении щелочных ионов с увеличением ионного радиуса в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Введение Al^{3+} приводит к возрастанию поверхностного натяжения силикатных расплавов.

А. А. Аппен предложил применять для расчета поверхностного натяжения аддитивное правило:

$$\sigma = \sum c_i \sigma_i,$$

где c_i — содержание оксида в молярных долях; σ_i — парциальные величины поверхностного натяжения оксида.

Все оксиды по их влиянию на поверхностное натяжение силикатных расплавов разделяют на три группы:

1. Поверхностно-неактивные: (SiO_2 , TiO_2 , CaO , Na_2O).
2. Промежуточного характера: (K_2O , PbO , B_2O_3).
3. Поверхностно-активные, снижающие поверхностное натяжение: (CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SO_4^{2-} , VO_4^{2-}).

Эти вещества мало растворимы в силикатах, концентрируются на поверхности и имеют более низкую поверхностную энергию.

При нагревании происходит быстрое снижение поверхностного натяжения стекол до почти постоянной величины (см. рис. 76). При температурах выше 800°C прирост температуры на 100°C приводит к снижению поверхностного натяжения на 1 %. Поверхностное натяжение играет важную роль в процессе удаления пузырей при варке

стекла, производстве волокна из шлаков, расплавов стекол и других оксидов, глазуровании, спекании керамики.

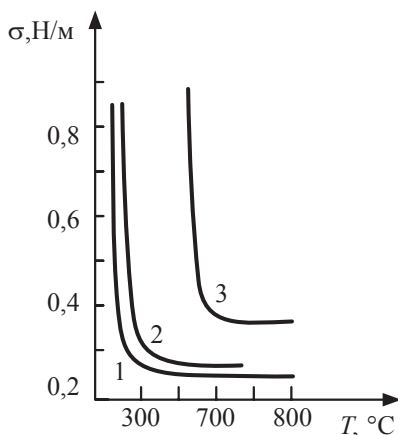


Рис. 76. Зависимость поверхностного натяжения стекол от температуры:

1 — натрий-калий-свинцовое стекло; 2 — калий-свинцовое стекло;

3 — натрий-калий-цинковое стекло

Смачивающая способность расплавов. Если капля жидкости находится на твердой поверхности (см. рис. 77), то на границах раздела трех фаз: твердое — Т, жидкое — Ж, газ — Г действуют силы поверхностного натяжения: $s_{ТГ}$, $s_{ТЖ}$, $s_{ЖГ}$. Эти силы направлены тангенциально к каждой границе раздела фаз.

Краевым углом смачивания θ называется угол, образуемый касательной к поверхности жидкой фазы, проведенной из точки соприкосновения трех фаз и замеренный в жидкой фазе.

В точке А при равновесии сил справедливо выражение

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta.$$

При увеличении смачивания жидкость распределяется более тонким слоем по поверхности твердой фазы. При полном смачивании угол $\theta = 0$ и $\cos \theta = 1$, при несмачивании $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta \leq 0$.

$$\cos \theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) / \sigma_{ЖГ}.$$

Анализ этого выражения показывает, что смачивание поверхности тела жидкостью тем лучше (угол θ меньше, $\cos\theta$ больше), чем больше поверхностное натяжение на границе Т-Г и меньше на границе Т-Ж и Ж-Г. Если поверхностная энергия раздела Т-Ж велика, то капля стремится принять форму шара, чтобы уменьшить поверхность соприкосновения этих фаз. Если же велика энергия поверхности раздела Т-Г, капля стремится растечься по возможности на большей площади твердой фазы, чтобы устранить эту поверхность.

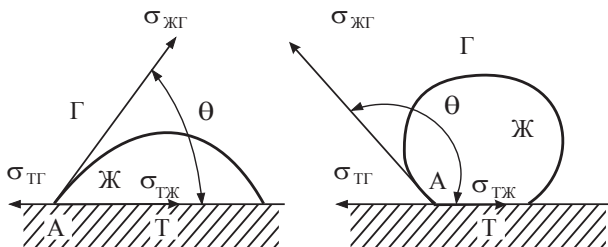


Рис. 77. Схема действия сил на границе раздела трех фаз — твердой (т), жидкой (ж) и газообразной (г):

- а* — расплав смачивает поверхность твердой фазы;
б — расплав не смачивает поверхность твердой фазы

Смачивающая способность расплавов играет решающую роль в процессах эмалирования, глазурирования, окрашивания любых поверхностей, при жидкостном спекании, при водопроницаемости по капиллярам, при изготовлении эмульсий типа «вода в масле» и «масло в воде».

7.2. Стеклообразное состояние и стеклообразные вещества

7.2.1. Стеклообразное состояние

О. П. Мчедловым-Петросяном и Е. А. Порай-Кошицем в 1972 г. были даны определения стеклообразного вещества, стекла и стеклообразного состояния.

Стеклообразным веществом называется твердое аморфное вещество, способное после нагревания до вязкотекучего состояния снова превращаться при определенном режиме в твердое аморфное вещество.

Стекло — это материал, почти полностью состоящий из стеклообразного вещества.

Стеклообразное состояние — вид аморфного состояния, в котором находится вещество. Стеклообразное состояние, по сравнению с кристаллическим, является термодинамически неустойчивой формой состояния вещества, т.е. метастабильной. Поэтому повышение подвижности частиц при нагревании вызывает его кристаллизацию. Процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное и наоборот не сопровождается существенным изменением в характере пространственного расположения частиц, и резкого скачкообразного изменения свойств при этом не происходит.

Всем стеклообразным веществам присущи следующие общие свойства:

1. *Избыточный запас* внутренней энергии по сравнению с кристаллическим состоянием. Стекла получают переохлаждением расплава и находятся в метастабильном состоянии. Однако такое состояние может сохраняться неопределенно долго (даже несколько веков, по данным археологов).

2. *Изотропность свойств*, т.е. независимость их от направления измерения. Изотропность свойств присуща аморфным веществам с однородной структурой.

3. Способность к постепенным и *обратимым размягчению и отверждению*. Стекла не имеют определенной температуры плавления, а обладают некоторым температурным интервалом размягчения.

4. Температурный *интервал стеклования*. При этом оценивают температуру T_g — температуру стеклования — температуру перехода из размягченного состояния в твердое, вязкость стекла при этом переходе составляет $\eta_{T_g} = 10^{12}$ Па·с, и T_f — температуру перехода из размягченного состояния в расплавленное, вязкость такого стекла $\eta_{T_g} = 4 \cdot 10^6 - 10^7$ Па·с.

В температурном интервале T_g - T_f стекло претерпевает резкие изменения физико-химических свойств: ТКЛР, теплоемкости, показателя преломления и др. (см. рис. 78). Рентгенограммы стекол в общем

сходны с рентгенограммами расплавов и имеют широкие дифракционные полосы (рис. 79). Эти полосы расположены в соответствии с наиболее интенсивными линиями от тех же веществ в кристаллическом состоянии.

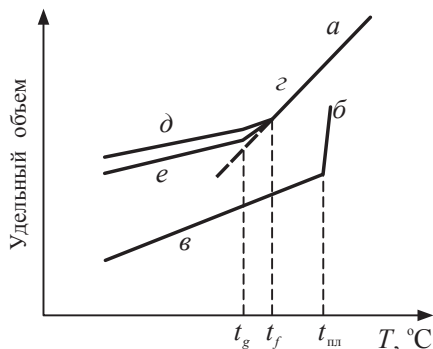


Рис. 78. Изменение удельных объемов в зависимости от температуры: *а* — жидкость; *б* — кристаллизующаяся жидкость; *в* — кристалл; *з* — переохлажденная жидкость; *д*, *е* — стекло при разной скорости охлаждения ($t_{пл}$ — температура плавления)

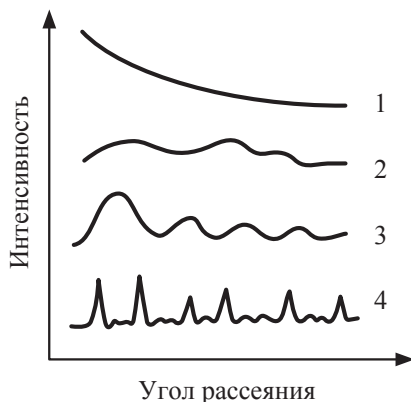


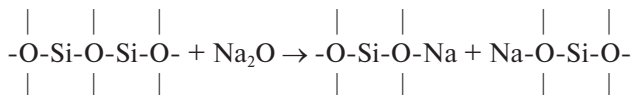
Рис. 79. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения различными средами:

1 — газ; 2 — жидкость; 3 — стекло; 4 — кристалл

Стекло образуется при переохлаждении расплава, состоящего из ионов. Различают три типа ионов в структуре стекла и расплавов:

1. Ионы-*стеклообразователи* (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+}), которые способны образовывать прочные пространственные группировки атомов $[RO_4]^{n-}$. Для пространственной структуры этих стекол характерно сочленение координационных полиэдров вершинами и *наличие ближнего порядка*. Отсутствие геометрической периодичности повторения этих мотивов приводит к *отсутствию дальнего порядка*.

2. Ионы-модификаторы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+), которые не способны самостоятельно образовывать пространственные структуры. Их структурная роль состоит в том, что они разрывают непрерывную сетку, образованную тетраэдрами $[RO_4]^{n-}$, по схеме.



Ионы-модификаторы располагаются в структурных пустотах сетки стекла.

3. Группа *промежуточных* ионов (Al^{3+}), которые могут участвовать в образовании пространственной сетки стекла наряду с ионами-стеклообразователями. Ион Al^{3+} образует тетраэдр $[AlO_4]^{5-}$, который встраивается в структурную сетку $[SiO_4]^{4-}$. Избыточный отрицательный заряд компенсируется положительным зарядом щелочного или щелочно-земельного атома, локализованного на алюмосиликатном тетраэдре, образуя комплекс



7.2.2. Гипотезы строения стекла

Существуют несколько гипотез строения стекла:

- ближнего порядка (автор П. П. Кобеко);
- непрерывной бесконечной сетки (В. Х. Захариасен);
- агрегативная (О. П. Ботвинкин и др.);
- полимерная (В. В. Тарасов и др.);

- микрогетерогенная (Е. А. Порай-Кошиц, Р. Р. Фогель);
- кристаллитная (А. А. Лебедев и др.).

Наибольшее распространение получили две гипотезы: непрерывной беспорядочной сетки и кристаллитная.

Гипотеза непрерывной беспорядочной сетки Захариасена-Уоррена опубликована в 1932 г. Согласно этой гипотезе правильные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединяясь друг с другом общими вершинами, образуют непрерывную беспорядочную сетку. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния и является общим для соседних тетраэдров («мостиковый» кислород).

В кристалле кремний-кислородные тетраэдры ориентированы относительно друг друга закономерно, углы Si-O-Si постоянны. Это обеспечивает построение правильной кристаллической решетки с определенной симметрией и периодичностью (рис. 80).

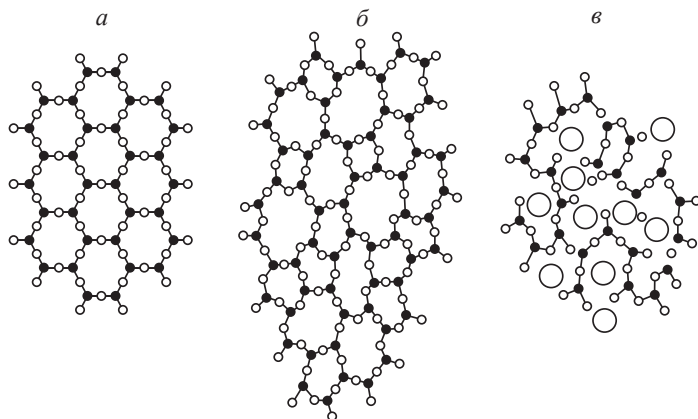


Рис. 80. Схема структурных решеток:

a — кристаллического кремнезема; *б* — кварцевого стекла;
в — натрий-силикатного стекла

В стекле правильная взаимная ориентация тетраэдров отсутствует, и углы Si-O-Si непостоянны. Тетраэдры оказываются ориентированы произвольным образом.

Сетка становится искаженной (рис. 80, *б*). Из-за непостоянства углов с химической связью Si-O-Si и некоторого различия в энергии

этих связей стекло плавится не при одной постоянной температуре, а в определенном интервале температур.

Уоррен развил гипотезу Захариасена в представлениях о строении многокомпонентных стекол, в которых кроме кремния, присутствующих катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др. И в этом случае основной строительной единицей являются кремний-кислородные тетраэдры. Катионы металлов не способны замещать кремний (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и располагаются в промежутках между тетраэдрами. Таким ионом-модификатором (Na_2O , CaO) вносится дополнительный кислород, который в структурной сетке образует связь Si-O-Na^+ . Такой кислород не является «мостиковым». Непрерывность сетки стекла при этом нарушается. Ионы-модификаторы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) располагаются в структурных пустотах («дырах») стеклообразной сетки (см. рис. 80, в), преимущественно вблизи немостиковых кислородов, компенсируя ненасыщенные валентности последних. Чтобы структурная сетка стекла была устойчивой, катионы-модификаторы должны обладать большими размерами и малыми зарядами (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). В этом случае силы отталкивания между катионами-стеклообразователями и модификаторами будут небольшими. Располагаются катионы-модификаторы в сетке стекол неупорядоченно-статистически. Поскольку ионы-модификаторы способствуют разрыву прочных связей между тетраэдрами и дроблению кремнекислородных комплексов, то такие свойства, как вязкость, температура размягчения, химическая устойчивость, понижаются.

Из рассматриваемой гипотезы следует вывод о гомогенном однородном строении стекла, ибо, согласно этому учению, в нем нельзя выделить какие-либо самостоятельные структурные группы с преимущественно выраженным взаимодействием. Правильность гипотезы Захариасена подтверждают исследования спектров комбинационного рассеяния. Между тем ряд современных данных свидетельствует о наличии в структуре стекла различных форм упорядочения и областей микрогетерогенности. Не объясняет эта гипотеза и взаимосвязи между свойствами стекла и диаграммами состояния.

Кристаллитная гипотеза строения стекла А.А. Лебедева высказана в 1921 г. Согласно этой гипотезе стекло — это сложная микрогетерогенная система, основной частью которой являются кристаллиты, субмикроскопические образования с определенной степенью упо-

рядоченности структурных элементов. Кристаллиты — не обломки и не остатки кристаллов. В центральной части они имеют структуру, близкую к структуре нормальной кристаллической решетки. К периферии в структуре кристалла накапливаются искажения, структура становится неупорядоченной.

Кристаллиты образуют в стекле самостоятельные группы и с кристаллографической, и с химической точек зрения. Они сложены из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и оксидных полиэдров $[\text{MeO}_n]^-$. Химическая природа кристаллитов может быть определена в первом приближении по диаграмме состояния. Так, в стекле состава 75 % SiO_2 + 25 % Na_2O в качестве первичной фазы выделяется α - и β - SiO_2 , вторичная фаза — Na_2SiO_3 .

Величина кристаллита очень мала и не выходит за пределы 4–10 элементарных кристаллических ячеек. При соответствующих условиях кристаллиты способны расти до образования кристаллов. Сходство структуры в кристаллическом и стеклообразном состоянии подтверждают инфракрасные спектры: стекла имеют размытые максимумы спектров в тех же областях, что и кристаллы. Рентгеновские спектры стекол имеют размытые максимумы в областях сильных пиков кристаллов.

Однако безупречных доказательств в пользу кристаллитной гипотезы до сих пор не получено вследствие малых размеров упорядоченных областей и значительных искажений структурной сетки стекла.

Авторами **агрегативной гипотезы** О. К. Ботвинкиным и др. было высказано предложение, что существующие в расплаве при высокой температуре химические соединения сохраняют свою индивидуальность и в стеклообразном состоянии. Агрегат — это обрывок цепи или слоя, состоящего из нескольких тетраэдров. Он может обладать геометрически упорядоченным строением. Катионы тесно связаны с соответствующими агрегатами. Агрегаты беспорядочно соединяются друг с другом и образуют сетку стекла.

Гипотеза **полимерного строения** стекла высказана В. В. Тарасовым и развита Г. М. Бартеневым. Согласно этим взглядам стеклообразователи относятся к неорганическим полимерам, для которых характерно образование пространственных структур. Основная молекулярная единица в силикатных стеклах — кремнекислородные цепочки. По данным Тарасова, цепочечную структуру имеют MgSiO_3 , Na_2SiO_3 ,

Na_2SiO_5 и др. Многокомпонентные стекла рассматриваются как аналоги органических полимеров.

Однако до настоящего времени нет единой теории строения стекла. Предложенные другими авторами гипотезы уточняют и раскрывают основные гипотезы Захариасена и Лебедева.

Таким образом, большинство исследований признают структуру стекла микронеоднородной в геометрическом, химическом и структурном понимании.

7.2.3. Свойства стекла

Стекло как материал обладает чрезвычайно разнообразными свойствами: механическими, оптическими, термическими, электрическими и т. п. Свойства стекол зависят от химического состава, особенностей строения вследствие термической обработки.

К *оптическим свойствам* стекла относят светопреломление, светопоглощение, светопропускание. Наибольшим светопреломлением обладают свинцовые стекла, называемые хрустальными. Светопропускание и светопоглощение зависят от содержания окрашивающих катионов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} и др.

К *механическим свойствам* стекла относят упругость, прочность, твердость и хрупкость. Модуль упругости стекла составляет 450–830 МПа. Оксиды CaO , V_2O_5 повышают упругость стекла, щелочные оксиды K_2O , Na_2O понижают ее. Техническая прочность стекол при сжатии составляет 5–20 МПа, при растяжении — 0,35–1 МПа. Одной из причин резкого снижения прочности стекла при растяжении является дефектность поверхности, наличие на ней микротрещин, сильно ослабляющих сопротивление растяжению. Уменьшение дефектности поверхности стекловолокна приводит к увеличению прочности при растяжении с 1 до 24 МПа. Прочность стекла повышают оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и термообработка в виде закалки и отжига.

К *термическим свойствам* стекла относят тепловое расширение стекла (характеризуется температурным коэффициентом линейного расширения — ТКЛР), вязкость при нагревании, термостойкость, теплоемкость, теплопроводность. Термическое расширение стекла определяется его химическим составом. Особенно увеличивают ТКЛР

щелочные оксиды $K_2O > Na_2O > Li_2O$, оксиды второй и третьей групп таблицы Д. И. Менделеева увеличивают ТКЛР в меньшей степени, чем элементы первой группы. Элементы IV группы — SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 — дают наименьшее приращение ТКЛР. Самый низкий коэффициент термического расширения имеет кварцевое стекло ($\alpha = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$), у обычных промышленных стекол $\alpha = (70-90) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

Ряд свойств стекла (прочность, ТКЛР, плотность, некоторые оптические) подчиняются *правилу аддитивности*:

$$P = P_1 a_1 + P_2 a_2 + \dots + P_i a_i,$$

где P — свойство стекла; a — молярная доля оксида; P_i — парциальное свойство оксида.

А. А. Аппеном составлены таблицы парциальных свойств оксидов для расчета ряда свойств стекол.

Вязкость стекол играет важную роль при варке, выработке и отжиге (см. рис. 81). Первое стекло является более удобным для выработки изделий, т. к. его вязкость изменяется в более широком температурном интервале ($1200-600 = 600^\circ\text{C}$), второе стекло менее технологично, его $\Delta t = 1200-900 = 300^\circ\text{C}$. В целом вязкость стекла описывается экспоненциальным уравнением Я. И. Френкеля:

$$\eta = Ae^{E_\eta/RT}, \ln \eta = \ln A + E_\eta / RT,$$

где E_η — энергия активации вязкого течения.

Учеными К. С. Евстреевым, Г. Фульчером предложены несколько иные степенные показатели параметра T (температуры):

$$\ln \eta \approx 1/T^2; \ln \eta \approx 1/T^{7/3}.$$

Эти показатели и постоянные коэффициенты определяют, исходя из экспериментальных данных.

Кроме температуры, на вязкость стекол влияет его химический состав. По И. И. Китайгородскому, наиболее сильно снижают вязкость

силикатных стекол щелочные катионы: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Стеклообразующие катионы Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , как правило, увеличивают вязкость. Физикохимия этого влияния определяется дроблением кремнекислородных комплексов, ослаблением химических связей в структуре стекла.

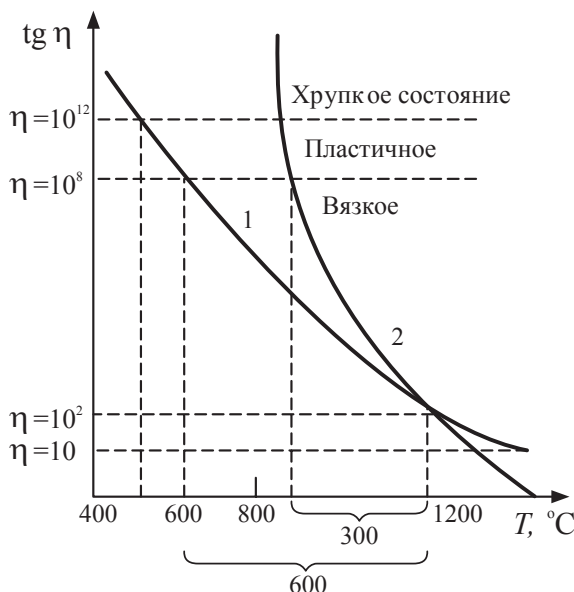


Рис. 81. Зависимость изменения вязкости стекол различного состава (1,2) от температуры

7.2.4. Кристаллизационная способность стекол

При получении стекла должны быть исключены условия кристаллизации материала, нарушающие прозрачность стекла, ухудшающие механическую прочность. Стремление стекол к кристаллизации может быть и полезным фактором при получении стеклокристаллических материалов — ситаллов, глушеных стекол и эмалей.

Классическими исследованиями Г. Таммана по кристаллизации стекол установлены два основных фактора, определяющие процесс

кристаллизации: скорость образования центров кристаллизации и линейная скорость роста размера кристалла. Образование зародышей кристаллизации может быть гомогенным, когда зародыши новой фазы имеют тот же состав, что и будущие кристаллы, и гетерогенным, когда в качестве зародышей используются вещества (добавки), отличающиеся по составу от кристаллизующейся фазы. Рост кристаллов идет за счет достраивания структурных элементов на зародышах, вплоть до объемной кристаллизации всей массы стекла.

Более интенсивно образуются зародыши и происходит кристаллизация в определенном интервале температур, близком к температурам размягчения стекла.

Таким образом, стеклообразное состояние и стеклообразные материалы широко применяются в технологии большой группы строительных материалов. Стеклофаза играет большую роль в формировании структуры фарфора, фаянса, портландцементного клинкера.

8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Дифференциально-термический анализ

Термический анализ основан на определении изменения различных свойств вещества в процессе его нагревания:

- энергии (дифференциально-термический анализ);
- массы (термовесовой, или термогравиметрический метод);
- газовых выделений (газоволюметрический метод);
- линейного и объемного расширения (дилатометрия);
- электропроводности и др.

Наиболее широкое распространение получили **дифференциально-термический** и **термогравиметрический** методы анализа. Их принято считать классическими.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет обнаружить выделение тепла (экзотермические процессы) или его поглощение (эндотермические превращения) в результате химических реакций или фазовых переходов, происходящих при нагревании вещества. История применения этого метода связана с именем Ле Шателье, который впервые использовал его в 1887 г. для исследования глинистых материалов. В нашей стране ДТА предложен Н. С. Курнаковым, сконструировавшим в 1904 г. самописец для автоматической фоторегистрации кривых нагревания веществ, названный им пирометром.

Во многих случаях термические превращения веществ сопровождаются также изменениями массы вещества, которые, в свою очередь, могут быть обнаружены с помощью термогравиметрического метода (ТГ). Первоначально сущность метода ТГ заключалась в том, что исследуемое вещество нагревали периодически до все более вы-

сокой температуры, а в перерывах термической обработки его охлаждали и с аналитической точностью взвешивали. Первый экземпляр термовесов, позволявших проводить измерение массы испытуемого вещества без его охлаждения, был сконструирован в 1915 г. Впоследствии это устройство многократно изменяли и совершенствовали.

Несмотря на то, что метод ТГ является важным дополнением к дифференциально-термическому анализу, поскольку кривые изменения массы позволяют более точно охарактеризовать количественную сторону протекающих процессов, длительное время, десятилетиями, эти методы развивались самостоятельно. Только в 50-х годах XX в. были созданы аппараты, совмещающие в своей конструкции проведение дифференциально-термического и термогравиметрического анализа одного и того же вещества. Они получили название — дериватограф.

Устройство и принцип действия дериватографа системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей (см. рис. 82).

В электропечи находятся тигли, содержащие эталонное и исследуемое вещество. Изменения их температуры в процессе нагревания и соответствующие превращения подобны любой установке ДТА, фиксируются с помощью простой (интегральной) и дифференциальной термопары. Если при постоянной скорости нагрева в материале не происходит никаких изменений, то результаты измерения его температуры простой термопарой в виде графика «температура — время» имеют вид прямой с углом наклона α , зависящим от скорости нагрева. Простую кривую нагревания (Т) записывают с помощью гальванометра, соединенного с термопарой, помещенной в эталонное вещество. Для устранения прямого контакта спая термопар с материалом применяют специальные тигельки с углублением в доньшке.

Тигель с исследуемым веществом установлен на фарфоровой трубке-держателе, внутри которой проходят провода одной ветви комбинированной (дифференциальной) платинородий-платиновой термопары.

Дифференциальная термопара с помощью зеркального гальванометра ДТА осуществляет запись дифференциальной кривой нагревания вещества на фотобумаге, намотанной на барабан потенциометра самописца. Если исследуемое вещество и эталон равномерно нагреваются в печи и в изучаемом материале не происходит никаких

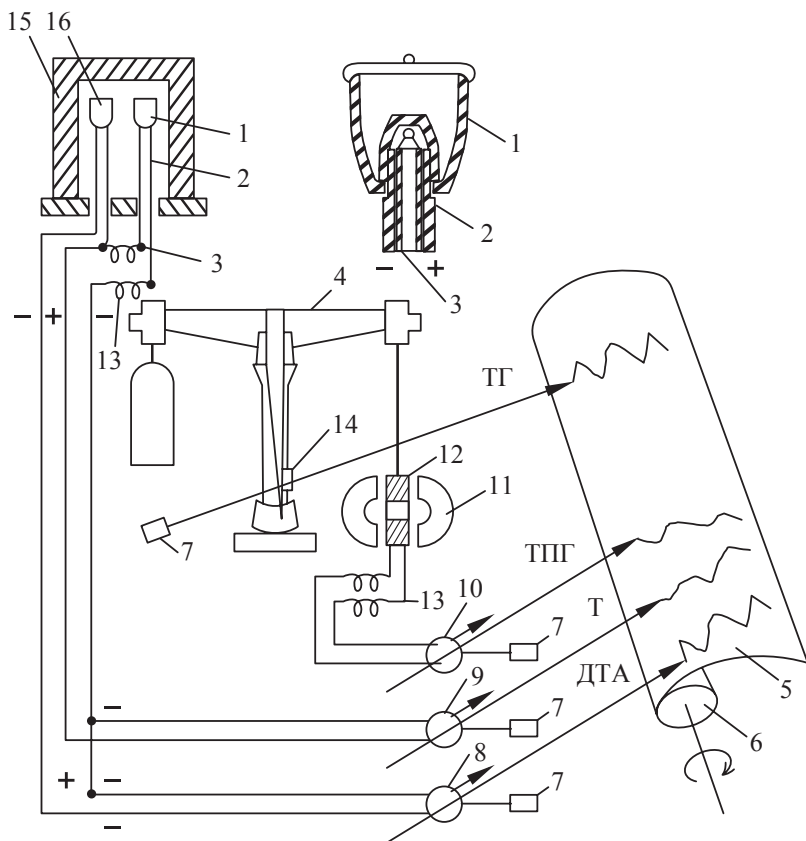


Рис. 82. Принципиальная схема дериватографа:

1 — тигель для образцов, 2 — фарфоровая трубка, 3 — термопара, 4 — весы, 5 — фотобумага, 6 — цилиндр для фоторегистрации, 7 — лампы, 8,9,10 — гальванометры, 11 — магнит, 12 — катушка, 13 — провод, 14 — оптическая щель, 15 — электрическая печь, 16 — тигель для эталона

превращений, то возникающие в термопарах ЭДС оказываются равновеликими и гальванометр не показывает присутствие тока в цепи, а дифференциальная термограмма имеет вид ровной линии, параллельной оси абсцисс. Если в исследуемом веществе происходят ка-

кие-либо превращения, то с этого момента температура его становится выше или ниже эталонной, в зависимости от протекающего процесса. Поскольку разность потенциалов, возникающих в первой термопаре, уже не может компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары, гальванометр дает показания, которые по направлению и величине соответствуют разности температур. Принято считать, что при эндотермических реакциях дифференциальная кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических реакциях — вверх. Степень отклонения (температурный пик) характеризует степень различия температур образца и эталона и является качественным и количественным показателем реакции (рис. 83).

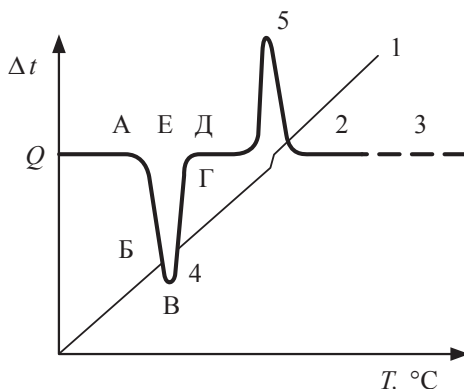


Рис. 83. Простая и дифференциальная кривые нагрева вещества:

1 — простая кривая изменения температуры материала во времени; 2 — дифференциальная кривая, отражающая зависимость разности температур эталона и образца во времени; 3 — нулевая линия; 4 — эндотермический эффект; 5 — экзотермический эффект

Форма пиков зависит, главным образом, от скорости подъема температуры в печи — при медленном нагревании они получаются широкими, а при быстром — узкими и острыми, а также от количества исследуемого материала. Если вещества немного, экстремумы кривых имеют более заостренную форму.

На одном и том же листе фотобумаги, кроме температурной и дифференциальной кривых нагрева, дериватограф позволяет одно-

временно автоматически получить простую (интегральную) и дифференциальную кривые потери массы.

Фарфоровая трубка-держатель, на которой установлен тигель с исследуемым веществом, закреплена на одном конце коромысла аналитических весов, а на другом конце коромысла на тонкой нити подвешена электрокатушка, свободно перемещающаяся между полюсами постоянного магнита. Силовое поле магнита индуцирует в движущейся катушке постоянный ток, напряжение которого пропорционально отклонению весов. Возникающий в катушке ток подается на зеркальный гальванометр ДТГ, световой сигнал от которого записывает на фотобумаге дифференциальную кривую (ДТГ), характеризующую скорость изменения массы материала. Одновременно с помощью пластинки с оптической щелью, закрепленной на стрелке весов, непрерывно записывается на фотобумаге простая (интегральная) кривая потери массы — термогравиметрическая кривая (ТГ).

Навеска исследуемого материала может колебаться в пределах 0,2–10 г. Максимальная чувствительность весов при записи кривой потери массы составляет 0,2 мг на деление при навеске 0,2 г. Скорость нагрева электропечи регулируется программным устройством в пределах 0,5–20 °С/мин. Максимальные температуры (цена шкалы) нагрева: 150, 300, 600, 900, 1200 и 1500 °С. Температуры на фотобумаге отсчитывают с точностью до 0,5 %. Время одного оборота барабана самописца 50, 100, 200 или 400 мин.

Для примера на рис. 84 приведена дериватограмма вещества. Деления на шкале потери массы являются равномерными и их цену выбирают с учетом чувствительности весов. Для этого изме-

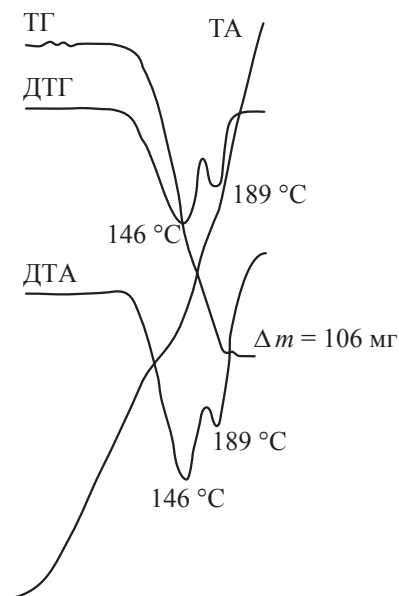


Рис. 84. Дериватограмма вяжущего вещества

ряют общее расстояние в мм от 0 до точки максимальной потери массы материала при нагревании, %, устанавливают цену деления шкалы ТГ. Отметив точки перегибов на кривой потери массы и проведя горизонтальные линии, параллельные оси абсцисс, можно рассчитать потери массы, сопровождающие каждый термический эффект, зарегистрированный на кривой ДТА. Шкала времени вращения барабана самописца также равномерная, а деления шкалы температур — неравномерные и выбираются в зависимости от предельных температур нагрева печи — 150, 300, 600, 900, 1200 и 1500 °С. Все кривые на дериватограмме имеют одну координату — время. Однако можно строить и дополнительную температурную шкалу — по оси абсцисс. Для этого необходимо из точек пересечения температурной кривой T с горизонтальными калибровочными линиями, проведенными через деления шкалы, опустить перпендикуляры на ось абсцисс и отметить соответствующие показатели температуры на этой оси. Полученная горизонтальная температурная шкала позволит определять температурные границы термических эффектов.

Таким образом, кривая ДТА на дериватограмме служит целям качественного фазового анализа, а кривые ДТГ и ТГ позволяют подсчитать количество того или иного соединения в сложном по минеральному составу материале.

В настоящее время данные дериватографического анализа могут быть записаны при помощи самописцев через усилительный блок на обычную бумажную ленту.

Термограмму неизвестного вещества расшифровывают с помощью известных данных по температурам превращений других материалов, которые приведены в справочной литературе.

Необходимо также помнить, что эндотермические эффекты на дифференциальной кривой нагревания вещества могут быть обусловлены:

- разложением химических соединений за счет выделения газовой фазы (дегидратация, декарбонизация и т. д.);
- химическим распадом веществ, происходящих при их нагревании на более простые твердые продукты без выделения газовой фазы;
- процессами полиморфных превращений энантиотропного характера;
- плавлением вещества.

Эти реакции протекают с поглощением тепла.

Экзотермические эффекты, сопровождающиеся выделением тепла, происходят в результате:

- химических реакций, протекающих с поглощением исследуемым веществом газовой фазы, например, реакций окисления;
- процессов полиморфных превращений монокристаллического характера, когда неустойчивая при данной температуре модификация переходит в устойчивую;
- перехода вещества из неустойчивого аморфного состояния в кристаллическое (кристаллизация гелей, стекла, расплава).

Следовательно, ДТА позволяет:

- устанавливать наличие или отсутствие фазовых превращений в процессе нагревания исследуемого вещества;
- фиксировать температурные границы химических реакций или фазовых превращений;
- контролировать скорость химических и физических превращений;
- определять количество вещества, вступающего в реакцию.

8.2. Рентгенофазовый анализ

В исследовательской и производственной деятельности важно знать фазовый состав строительного материала, параметры решетки слагающих его минералов, которые можно определить с помощью **рентгенофазового анализа**.

Существуют рентгенофазовый и рентгеноструктурный методы анализа, которые позволяют установить:

- количество фаз в системе;
- сингонию, вид симметрии, строение элементарных ячеек и фаз;
- химический состав фаз;
- тип реальной структуры и степень ее упорядоченности.

В основу метода положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Каждая твердая кристаллическая фаза имеет собственную, присущую ей кристаллическую решетку. Кристаллическое вещество является своеобразной дифракционной

решеткой для рентгеновских лучей, т. к. расстояния между атомами и плоскостями в кристаллах сравнимы с длинами волн рентгеновского излучения.

Согласно схеме (рис. 85) и уравнению Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta ; \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

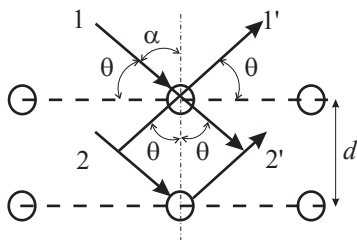


Рис. 85. Схема отражения рентгеновских лучей от плоскости сеток кристалла:

1, 2 — лучи первичного пучка; 1' 2' — отраженные лучи; α — угол падения;
 $\theta = (90 - \alpha)$ — угол скольжения; d — межплоскостное расстояние

При использовании монохроматического рентгеновского излучения длиной волны λ каждому межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке (d) соответствует свой угол дифракционного рассеяния θ . Угол фиксируется экспериментально с помощью рентгеновского дифрактометра, n — порядок отражения (целое число 1, 2, 3...).

Отраженное излучение будет иметь максимальное значение при условии, что разность хода (Δ) двух лучей первичного пучка равняется целому числу длин волн $n\lambda$. В противном случае $\Delta \neq n\lambda$, происходит взаимное поглощение отраженных волн.

Метод рентгенофазового анализа основан на том, что каждому индивидуальному кристаллическому веществу (фазе) соответствует свой набор максимальных расстояний (d) и относительных интенсивностей (J/J_0).

На рис. 86 представлены максимальные расстояния в различных кубических решетках.

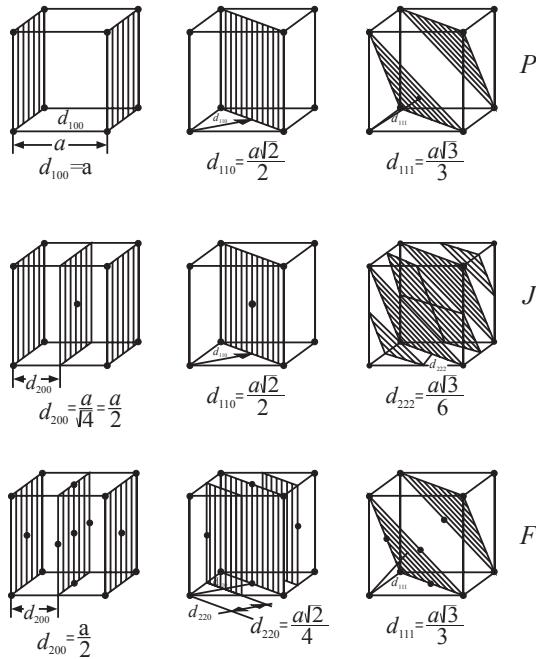


Рис. 86. Межплоскостные расстояния в кубических решетках:

P — примитивная; J — объемноцентрированная; F — гранецентрированная

Под межплоскостным расстоянием понимают расстояние между плоскостями одного семейства параллельных плоскостей. Ориентация семейства плоскостей и расстояние между плоскостями в кристалле могут быть заданы индексами плоскости. Индексы плоскости равны долям периодов элементарной ячейки, отсекаемым ближайшей к началу координат плоскостью семейства. Таким образом, величины отрезков, отсекаемых семейством плоскостей по осям решетки a , b , c , равны a/h , b/k , c/l , где h , k , l — целые числа.

Если в качестве объекта использовать порошки (т.е. мелкокристаллические материалы с различным образом ориентированными зернами), то при взаимодействии с ним монохроматических рентгеновских лучей всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристаллов, попавших в «отражающее» положение под

углом (θ), и будет наблюдаться фракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет определяться значением d , а последнее — геометрией решетки кристалла.

Рентгеновское излучение возникает в результате столкновений электронов, летящих с большими скоростями, с материалом анода рентгеновской трубки. Если напряжение на трубке достаточно велико, то электроны способны выбить электроны с внутренних оболочек атомов анода. Если в атоме выбиты электроны K -оболочки, то при возвращении атома в стабильное состояние на K -оболочку переходят электроны L -оболочки. Этому переходу соответствует K_{α_1} и K_{α_2} — линии спектра. Могут переходить электроны M -оболочки, что соответствует K_{β} — линии спектра.

Обычно для работы используется излучение K_{α_1} и K_{α_2} -серий, поэтому для ослабления K_{β} -излучения необходимо применить селективные фильтры, устанавливаемые на пути пучка K -серии. В качестве фильтра может быть использован элемент с порядковым номером, на единицу меньшим порядкового номера анода.

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) используют аппараты:

- дифрактометр УРС-50 ИМ;
- дифрактометры серии ДРОН 0,5; 1; 1,5;
- фокусирующие камеры-монокроматоры типа Гинье.

На приборах типа УРС и ДРОН регистрация импульсов проводится на диаграммной ленте с помощью самопишущего потенциометра, в камерах Гинье используется фоторегистрация. Принципиальная схема установки типа УРС и ДРОН приведена на рис. 87.

При получении рентгенограммы важно определить наиболее оптимальные условия съемки, выбор излучения (анода) и фильтров. Чаще всего используют рентгеновские трубки с медным анодом. Из-за хорошей теплопроводности меди они выдерживают большие нагрузки. Излучение с более короткой волной, чем $\lambda_{K\alpha Cu}$, для фазового анализа используется редко, так как при съемке на коротковолновом излучении дифракционные линии «собраны» в малых углах и плохо разрешаются.

Фазовый анализ требует использование монохроматического излучения, а K -серия рентгеновского спектра состоит из двух основных линий: дублета K_{α_1} и K_{α_2} и K_{β} .

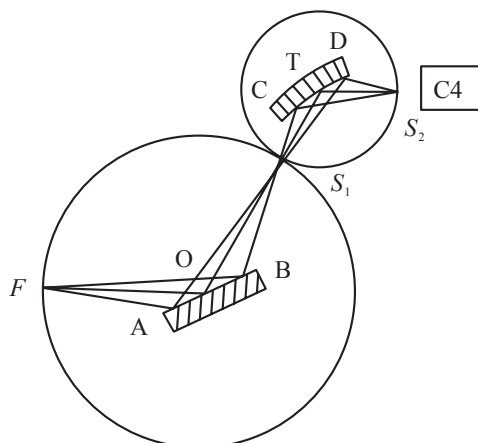


Рис. 87. Схема рентгеновской установки:

F — фокус рентгеновской трубки; ОВ — используемый образец; СТД — кристалл-монокроматор; О, Т — оси вращения образца монокроматора; S_1 и S_2 — щели; СЧ — счетчик импульсов

Излучение линий K_{α_1} и K_{α_2} в 5 раз сильнее, чем K_{β} . Линии длинной волны $\lambda_{K\beta}$ мешают анализу, их отфильтровывают с помощью тонкой никелевой фольги толщиной 0,007 мм.

Несмотря на наличие фильтра, рентгеновское излучение трубки не является строго монохроматичным. Наряду с $\lambda_{K\alpha_1\alpha_2}$ -излучением всегда присутствует излучение со сплошным спектром, дающее на дифрактограмме фон. Его интенсивность наиболее велика в малых углах θ и вновь возрастает при больших углах. Уменьшает фон кристалл-монокроматор, который обычно устанавливают между образцом и счетчиком. Чаще всего используют тонкие пластинки, вырезанные из монокристаллов кварца.

Кроме правильного выбора анода и фильтра, большое значение имеет подбор режима съемки: напряжение на трубке, величины анодного тока, скорость вращения образца. Наиболее часто используется следующий режим съемки: $U = 35$ кВт, $I = 10$ А, скорость съемки 2–4 град/мин, интервал углов $\theta = 10$ – 60° .

Приготовление опытных образцов. При исследовании поликристаллов готовится плоский образец: порошок, нанесенный на плоскость

держателя, либо спрессованная таблетка, либо срез массивного поликристаллического образца. Оптимальный размер частиц в образце ≤ 60 мкм. Тонкий порошок готовят растиранием в агатовой ступке до пудры. Около 100 мг этого порошка наносят равномерным слоем на вазелиновую смазку на стеклянной пластине (ограниченное стекло). Порошок уплотняют другим стеклом так, чтобы поверхность образца оказалась параллельной плоскости кюветы. За счет прессования в препарате может возникнуть текстура по плоскостям спайности или граням кристалликов. Но она не является помехой при качественном фазовом анализе.

Подготовленные опытные образцы передаются инженеру-рентгенологу для съемки дифрактограмм. Исследователь должен знать условия съемки:

- интервал углов θ , в котором производится съемка, зависящая от индивидуальности вещества;
- скорость съемки чаще $2\text{--}4^\circ/\text{мин}$.

Рентгеновские аппараты устанавливают в специально оборудованном для рентгеновских исследований помещении.

Исследователь получает на диаграммной ленте дифракционные линии с определенной интенсивностью в заданной области углов отражения (2θ).

Расшифровка дифрактограмм. Современные приборы для РФА оборудованы компьютерами, которые позволяют получать данные в электронном формате .mdi. Затем, используя программный пакет «PeakFind», можно автоматически рассчитать межплоскостные расстояния, соответствующие каждому пику дифрактограммы, и оценить их интенсивность. Полученные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей сравнивают с имеющимися литературными данными.

Такие сведения в настоящее время наиболее полно представлены в Рентгенометрической картотеке, издаваемой Американским обществом по испытанию материалов (ASTM), в картотеке Powder Diffraction File JCPDS—ICDD PDF2, а также в справочной литературе.

Начинают фазовый анализ с выяснения присутствия одной наиболее вероятной фазы. Для этого литературные значения d/n и J_{hkl} линий этой фазы сопоставляют с d/n и J_{hkl} дифрактограммы. Сопоставление начинают с самых сильных рефлексов (по справочным дан-

ным). В большинстве случаев для надежной идентификации фазы достаточно совпадений 3–4 линии. После отождествления первой фазы пересчитывают относительные интенсивности оставшихся на дифрактограмме рефлексов, приняв самый сильный за 100 %. Затем тем же способом определяют наличие следующих предполагаемых фаз и т. д.

Иногда линии разных фаз могут накладываться, т. е. одна и та же линия на дифрактограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам. В этом случае для надежной идентификации анализируют 5–10 линий или увеличивают разрешающую способность дифрактограммы (съемку ведут малой скоростью 0,5; 1; 2 градуса в минуту).

Далее, если какой-либо фазы содержится мало и линии этой фазы очень слабые, то применяют следующие приемы съемки:

- проводят при более высокой интенсивности в области углов наиболее сильных линий этого соединения;
- измельчают образец, чтобы увеличить число «отражающих плоскостей»;
- вращают образец во время съемки;
- подбором фильтров монохроматоров уменьшают фон дифрактограммы;
- сокращают скорость съемки.

Данные РФА не всегда позволяют четко расшифровывать фазы, присутствующие в материале, особенно, если вопрос касается установления примесных материалов, так как рентгеновские лучи порой идентифицируют фазу, если она содержится в количестве 2, а иногда, начиная с 5 %. Поэтому полученные данные необходимо подтвердить другими методами анализа, например, инфракрасной спектроскопией (ИКС), исследованием под микроскопом.

По характеру дифрактометрической кривой можно определить, находится ли материал в кристаллическом или аморфном состоянии.

На рис. 88–90 приведены примеры расшифрованных рентгенограмм цементного камня и комбинированных полимерцементных композиций, содержащих нанодисперсный оксид алюминия, полученных на приборе «STADI-P» (фирма Stoe, Германия).

Видно, что на рентгенограмме чистого цементного камня присутствуют линии, соответствующие новообразованиям на основе клинкерных минералов: продуктов гидратации алита (C_3SH_2), белита (гилербрандит C_2SH , В и С форма) и трехкальциевого алюмината.

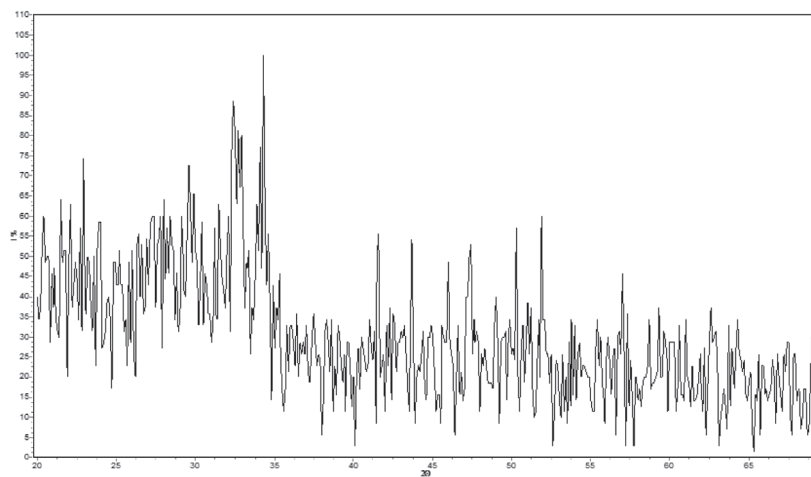


Рис. 88. Рентгенограмма чистого цементного камня

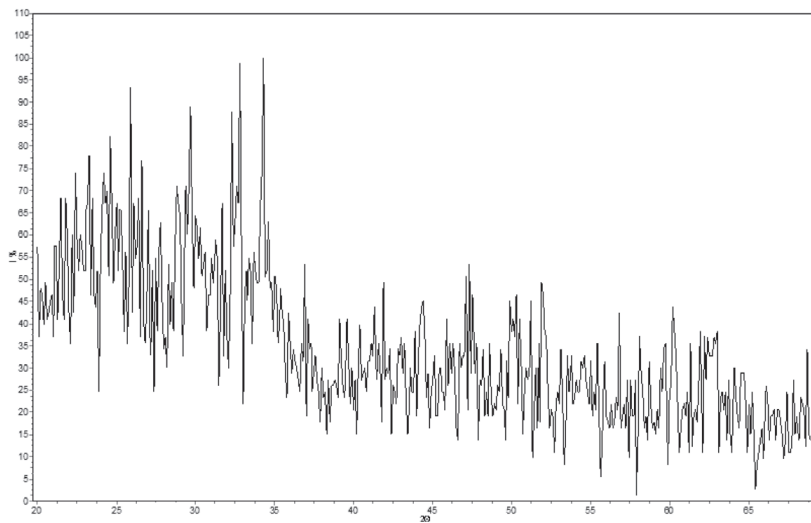


Рис. 89. Рентгенограмма композиции цемента с 2,5 % полимера PAV-23

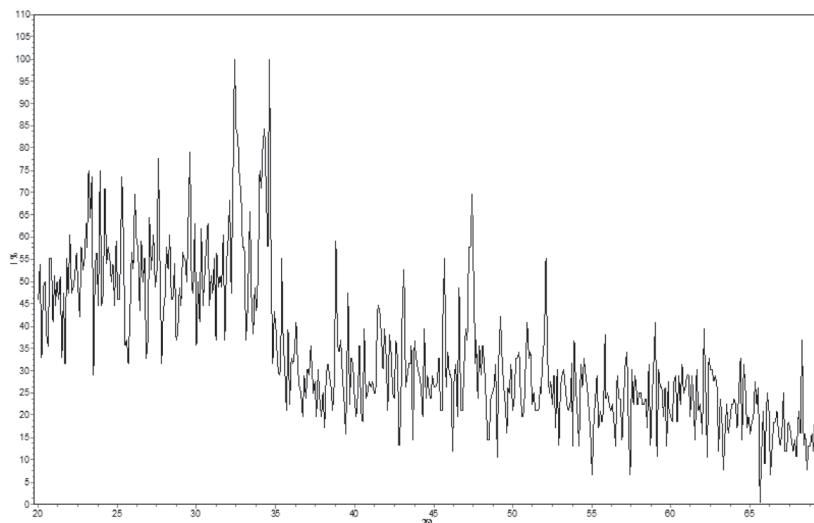


Рис. 90. Рентгенограммы композиции цемента с 2,5 % полимера PAV-23 и 2 % нанодисперсного Al_2O_3

В композиции, содержащей полимер, также обнаруживаются линии, соответствующие новообразованиям на основе клинкерных минералов, и линии, указывающие на присутствие в данном составе этtringита. Также присутствует $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Линии средней интенсивности свидетельствуют о наличии в данном составе кальцита CaCO_3 , который может образовываться при карбонизации продуктов гидратации цементного камня.

В композиции, содержащей полимер и оксид алюминия, также обнаруживаются линии, соответствующие новообразованиям на основе клинкерных минералов, а также линии, указывающие на присутствие в данных составах значительного количества закристаллизованных алюминийсодержащих гидратных фаз: C_4AH_{13} , C_3AH_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение проблем интенсификации и повышения эффективности производства, получение строительных материалов с высокими техническими свойствами при минимальных затратах материальных резервов, топлива и энергии требует глубокого знания теоретических основ процессов получения таких материалов.

В предложенном учебном пособии общетеоретические положения физической химии применены к ряду конкретных физических процессов и химическим реакциям при производстве наиболее распространенных строительных материалов.

В связи с тем, что студенты специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» не изучали дисциплины по минералогии и петрографии, в настоящем учебном пособии рассматриваются строение и кристаллохимия материалов в твердом, расплавленном и стекловидном состояниях.

Детально рассмотрены жидкое и стеклообразное состояние материалов, производство ряда строительных материалов связано с образованием жидкой фазы (стекло, фарфор, керамика, шлаки, цементы).

Даны основы учения о фазовых равновесиях, о диаграммах состояния «состав-свойство». В учебном пособии приведены основные диаграммы для оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и др. Соединения этих оксидов входят в состав всех важнейших строительных материалов.

Современное материаловедение не может обойтись без знаний законов термодинамики. Термодинамика позволяет рассчитать направление технологических процессов, тепловые затраты, определить параметры этих процессов.

Почти все строительные материалы подвергаются дроблению, измельчению или тонкому помолу. Студенту и специалисту необходимо знать поверхностные явления в высокодисперсных материалах.

В учебном пособии подробно рассмотрены строение и поверхностные явления на границах «твердое-газ», «твердое-твердое», «твердое-жидкое», «жидкое-жидкое», «жидкое-газ». Эти явления встречаются в сыпучих материалах, суспензиях, тестах, пастах, эмульсиях, пенах, аэрозолях, находящих широкое применение в строительстве и производстве строительных материалов.

Важнейшие задачи научно-технического прогресса в области строительства: облегчение конструкций, ускорение и удешевление технологических процессов производства строительных материалов — решаются с применением научно обоснованных теорий, учитывающих современные достижения химии и физики твердого тела. Таким образом, в настоящем учебном пособии сделана попытка показать применимость классических физико-химических понятий и представлений к объяснению строения и свойств основных видов строительных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedлов-Петросян. М. : Стройиздат, 1986. 408 с.
2. Белянкин Д. С. Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. М. : Издательство АН СССР, 1952. 584 с.
3. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова. Минск: Высшая школа, 1984. 256 с.
4. Бобкова Н. М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, И. М. Терещенко. Минск : Высшая школа, 1990. 175 с.
5. Ботвинкин О. К. Физическая химия силикатов / О. К. Ботвинкин. М. : Стройиздат, 1955. 288 с.
6. Горбунов С. П. Физическая химия силикатов: текст лекций / С. П. Горбунов. Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2006. 83 с.
7. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. М. : Высшая школа, 1988. 400 с.
8. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. М. : Высшая школа, 1981. 270 с.
9. Зимон А. Д. Физическая химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. М. : Химия, 2000. 315 с.
10. Зубехин А. П. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А. П. Зубехин, В. Н. Страхов, В. Г. Чеховский. СПб. : Синтез, 1995. 190 с.
11. Киреев В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. М. : Химия, 1978. 460 с.

12. Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. М. : МГУ, 1976.
13. Кузнецов Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецов, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. М. : Высшая школа, 1989. 384 с.
14. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. М. : Высшая школа, 1966. 463 с.
15. Куколев Г. В. Задачник по химии кремния и физической химии силикатов / Г. В. Куколев, И. Я. Пивень. М. : Высшая школа, 1971. 240 с.
16. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов / О. П. Мчедлов-Петросян. 2-е изд. М. : Стройиздат, 1988. 304 с.
17. Попов Л. Н. Лабораторные испытания строительных материалов / Л. Н. Попов. М. : Высшая школа, 1984. 246 с.
18. Семериков И. С. Испытание и исследование строительных материалов: учебное пособие / И. С. Семериков, Н. Н. Башкатов. Екатеринбург : УрФУ, 2011. 163 с.
19. Тимашев В. В. Технический анализ и контроль производства вяжущих материалов и асбестоцемента / В. В. Тимашев, И. И. Леонов. М. : Стройиздат, 1984. 289 с.
20. Торопов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1: Двойные системы / Н. А. Торопов. М., Л. : Наука, 1965. 546 с.
21. Федоров Н. Ф. Лабораторный практикум по химии силикатов / Н. Ф. Федоров, Т. А. Туник. Л. : Изд-во Ленинградского университета, 1987. 188 с.
22. Физическая химия силикатов / под. ред. А. А. Пашенко. М. : Высшая школа, 1986. 368 с.
23. Хайкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия / Д. М. Хайкер, Л. С. Зевин. М. : Физматгиз, 1963. 380 с.
24. Ярославцев А. Б. Основы физической химии / А. Б. Ярославцев. М. : Научный мир, 1998. 230 с.

Приложение 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

Оксид	Плотность, г/см ³	Твердость по шкале Мооса	Энергия кристал- лической решетки, кДж/моль	Температура плавления, °С
K ₂ O	2,32	—	2327,8	707
Na ₂ O	2,80	—	2579,0	920
CaO	3,37	4–5	3571,0	2585
MgO	3,65	5–6,5	3935,6	2800
BaO	5,72	3,5	3127,5	1917
α -Al ₂ O ₃	3,97	9	15520,0	2015
Cr ₂ O ₃	5,21	8,5	15186,0	2265
Fe ₂ O ₃	5,24	5,6	—	1565
FeO	5,87	5,8	4036,1	1368
CuO	6,40	3,5	3872,0	1336
ZnO	5,56	4–5,7	4107,2	1975
PbO	9,53	2,0	3567,1	886
MnO	5,40	5–6	3876,9	1790
SiO ₂	2,65	6–7	13134,0	1728
TiO ₂	4,24	5–6,5	12158,5	1840
ZrO ₂	5,56	6,5–8	11195,5	2672

Приложение 2

**СТАНДАРТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ, ЭНЕРГИИ ГИББСА,
ЭНТРОПИИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ
НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ И СОЕДИНЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
СОСТОЯНИИ**

Химическая формула	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/ моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/ моль	ΔS_{298}^0 , кДж/ моль·К	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$, кДж/моль·К		
				a	$b \cdot 10^{-3}$	$c' \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6	7
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1670,63	1577,28	51,00	114,82	12,81	−35,45
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	2584,65	2444,00	96,28	164,51	33,65	−46,13
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	6857,09	6462,90	251,16	485,16	46,88	−154,88
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4142,63	3799,63	169,53	240,57	147,70	−32,94
AlTiO_5	2607,22	2461,30	109,60	182,63	22,18	−46,93
B_2O_3	1273,38	1194,37	54,00	57,06	73,00	−16,16
H_3BO_3	1094,89	951,79	88,80	81,39	—	—
H_2O (вода)	285,97	237,38	60,97	33,20	70,95	11,18
K_2CO_3	1146,67	1061,15	149,44	80,33	109,00	—
K_2O	361,67	193,99	98,37	72,22	41,90	—
$\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	3961,84	3738,10	219,80	257,24	54,01	−71,38
K_2OSiO_2	1559,29	1465,73	138,14	136,55	24,49	−21,56
$\text{K}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$	2484,39	2336,75	182,10	136,84	147,22	—
$\text{K}_2\text{O}_4\text{SiO}_2$	4332,50	4097,34	269,81	253,34	159,44	—
MgO	602,11	569,84	26,80	42,61	7,28	−6,20
MgCO_3	1113,48	1029,76	65,73	77,94	57,77	−17,41
MgOSiO_2	1549,87	1462,92	67,81	102,77	19,84	−26,08
2MgOSiO_2	2178,94	2060,14	95,02	140,90	27,38	−35,66
MgOAl_2O_3	2299,30	2172,30	80,70	154,19	26,81	40,98
Na_2O	416,09	376,74	72,84	64,46	22,60	—
Na_2CO_3	1131,48	1048,17	136,04	122,61	40,44	−28,68
NaCl	411,20	384,21	72,42	45,96	16,32	—
Na_2OSiO_2	1559,70	1470,37	113,86	130,35	40,18	−27,08
$2\text{Na}_2\text{OSiO}_2$	2123,35	1992,74	195,90	162,67	74,26	—
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$	2475,39	2341,44	164,93	185,77	70,58	−44,65
$\text{Na}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$	3390,45	3206,68	216,00	202,97	111,72	−20,85
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3278,93	3083,66	189,61	206,24	77,04	−37,51
Na_2SO_4	1385,85	1267,44	149,57	98,37	132,86	—
$\alpha\text{-SiO}_2$	910,87	—	—	—	60,33	8,13
$\beta\text{-SiO}_2$	911,58	857,08	41,86	46,96	31,32	−11,30
SiO_2 (стекло)	902,86	849,85	48,93	56,06	15,42	−14,45
CaCO_3	1207,45	1129,30	92,93	104,57	21,93	−25,95
CaO	635,85	604,46	39,77	48,85	4,53	−6,53

Химическая формула	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/ моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/ моль	ΔS_{298}^0 , кДж/ моль·К	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$, кДж/моль·К		
				a	$b \cdot 10^{-3}$	$c' \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6	7
CaOAl ₂ O ₃	2322,09	2203,09	114,21	150,74	41,78	-33,33
3CaOAl ₂ O ₃	3558,10	3641,82	205,53	260,70	19,17	-50,11
12CaO7Al ₂ O ₃	19383,24	18419,24	1045,24	1264,00	274,18	-231,49
CaO2Al ₂ O ₃	3994,70	3785,40	117,91	276,66	22,94	-74,51
CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	4238,11	3858,79	202,68	269,66	57,35	-70,70
2CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	3958,02	3762,13	221,91	224,91	74,01	-3,72
CaCO ₃ MgCO ₃	2327,42	2153,70	—	156,26	80,50	-21,60
CaOSiO ₂	1636,52	1551,12	82,04	111,51	15,07	-27,29
3CaOSiO ₂	2969,76	2785,65	168,69	208,67	36,08	-42,49
3CaO2SiO ₂	3826,17	3617,21	210,97	267,90	37,88	-69,49
CO ₂ (газ)	393,69	394,57	213,74	44,16	9,04	-8,54
CaOFe ₂ O ₃	1541,00	1412,90	145,35	138,70	82,34	21,80
2CaOFe ₂ O ₃	2139,30	2001,60	188,78	183,30	86,86	28,74
CaOTiO ₂	1660,60	1576,90	93,70	127,49	5,09	27,99
FeO	266,65	244,48	59,44	51,82	-6,78	-1,59
Fe ₂ O ₃	822,55	741,34	89,99	98,38	77,85	-14,87
Fe ₃ O ₄	1121,43	1014,69	146,51	167,10	78,94	-4,22
FeOSiO ₂	1207,03	1127,50	96,28	158,40	17,00	-27,30
2FeOSiO ₂	1500,05	1396,66	145,25	152,83	39,18	-28,04
FeOAl ₂ O ₃	1982,40	1866,90	106,30	156,48	26,15	31,34
FeOCr ₂ O ₃	1447,00	1343,90	146,00	163,01	22,34	31,88
NaAlSi ₃ O ₈	3934,0	3710,40	207,21	274,14	43,86	79,29
NaAlSiO ₄	2109,00	1995,0	123,90	—	—	—
2MgO ₂ Al ₂ O ₃ 5SiO ₂	9118,9	8602,2	407,30	—	—	—
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	4360,55	4032,28	221,02	—	—	—
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	5914,40	5534,70	260,40	—	—	—

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	6
1.1. Распространение химических элементов в земной коре и агрегатное состояние веществ.....	6
1.2. Кристаллическое строение материалов	8
1.2.1. Типы кристаллических решеток, их свойства	8
1.2.2. Радиусы элементов, координационные числа и полиэдры. Правила Полинга.....	11
1.3. Химическая связь в твердых веществах	17
1.3.1. Ионная связь	18
1.3.2. Ковалентная связь.....	20
1.3.3. Водородная и металлическая связь	22
1.4. Химическая связь и структура силикатов	23
1.5. Дефекты кристаллической решетки	32
1.5.1. Типы дефектов	32
1.5.2. Твердые растворы	36
2. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ МАТЕРИАЛОВ.....	43
2.1. Приложение первого закона термодинамики к физико-химическим процессам.....	44
2.2. Приложение второго закона термодинамики к физико-химическим процессам.....	53
2.3. Приложение третьего закона термодинамики к физико-химическим процессам.....	55
2.4. Энергия Гиббса и химическое равновесие	56
2.5. Расчет константы равновесия химических реакций по термодинамическим функциям	62

3. ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ.	
ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ «СОСТАВ-СВОЙСТВО»	64
3.1. Понятие о системе и параметрах системы	64
3.2. Общие сведения о диаграммах состояния	68
3.3. Однокомпонентные системы	69
3.3.1. Диаграмма состояния SiO_2	72
3.4. Двухкомпонентные системы	75
3.4.1. Построение диаграмм состояния	78
3.4.2. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	80
3.4.3. Диаграмма состояния системы CaO-SiO_2	81
3.4.4. Диаграмма состояния системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	83
3.5. Трехкомпонентные системы [6]	85
4. МАТЕРИАЛЫ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ	90
4.1. Получение высокодисперсных материалов	90
4.2. Поверхностные явления на границе «твердая фаза-газ»	91
4.3. Поверхностные явления на границе «твердое-твердое»	94
4.4. Поверхностные явления на границе «твердое-жидкое»	98
4.4.1. Строение мицелл и коллоидов	99
4.4.2. Структура сырьевого цементного шлама	104
4.4.3. Структура глиняного шликера	106
4.4.4. Структурно-механические свойства паст и теста	110
4.5. Поверхностные явления на границе «твердое-жидкое-газ» ...	113
4.6. Поверхностные явления на границе «жидкое-жидкое»	118
4.7. Поверхностные явления на границе «жидкое-газ»	124
4.8. Поверхностные явления в аэрозолях	128
5. ТВЕРДОФАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ	
ВО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ	133
5.1. Диффузия при реакциях в твердой фазе	133
5.2. Механизм и последовательность реакций в твердом состоянии	136
5.3. Кинетика твердофазовых реакций	140
5.4. Влияние технологических факторов на скорость твердофазовых реакций	143
6. ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	146
6.1. Теории твердофазового спекания	147
6.2. Спекание с участием жидкой и газовой фаз	152
6.3. Коалесценция пор и рекристаллизация зерен. Ускорение спекания	155

7. ЖИДКОЕ И СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ	159
7.1. Жидкое состояние	159
7.1.1. Плавление материалов.....	159
7.1.2. Гипотезы и теории строения расплавов.....	161
7.1.3. Свойства расплавов.....	164
7.2. Стеклообразное состояние и стеклообразные вещества.....	168
7.2.1. Стеклообразное состояние	168
7.2.2. Гипотезы строения стекла	171
7.2.3. Свойства стекла.....	175
7.2.4. Кристаллизационная способность стекол	177
8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ	179
8.1. Дифференциально-термический анализ	179
8.2. Рентгенофазовый анализ.....	185
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	194
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	196
Приложение 1	198
Приложение 2	199

Учебное издание

Семериков Иван Савельевич
Герасимова Екатерина Сергеевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатъевой
Компьютерная графика Р. В. Бутина

Подписано в печать 13.05.2015. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага писчая. Плоская печать. Гарнитура Newton.
Уч.-изд. л. 12,0. Усл. печ. л. 11,9. Тираж 100 экз.
Заказ 45.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

